

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

**RECUPERACIÓN DE METALES PROCEDENTES DE AGUAS
ÁCIDAS DE MINA PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS**



Memoria y Anexos

Autor:	Alejandro Soria García
Director:	Antonio Florido Pérez
Co-Directora:	Alexandra Espriu Gascón
Convocatoria:	Enero 2020

Resum

Les aigües àcides de mina contenen una quantitat abundant de metalls i la seva recuperació en forma de nanopartícules metàl·liques (MNPS) pot tenir un important ús en la indústria. Així doncs, en el present treball s'estudia la separació i la recuperació de diferents metalls per a la síntesi de nanopartícules (NPs) mitjançant processos de precipitació i filtració, així com mitjançant l'ús d'agents reductors químics i procedents d'un extracte vegetal.

S'han estudiat tres aigües àcides de mina derivades del Drenatge Àcid de Mines (AMD) obtingudes del punt de mostreig de la Cueva de la Mora (CM), Peña del Hierro (PFe) i Tharsis (Th), localitzades a la província de Huelva, Espanya. L'objectiu principal va ser reproduir mètodes de síntesi de NPs previs per comprovar la seva eficàcia en aquestes aigües. Es va realitzar un tractament d'eliminació del Fe i l'Al i es van obtenir mostres a diferents pH per observar l'efecte d'aquest paràmetre sobre l'obtenció de NPs establint un estudi comparatiu entre elles a pH original, pH 3,5 i pH 5. A continuació, es va afegir l'agent reductor corresponent i es van analitzar els sobrenedants obtinguts utilitzant diferents tècniques: Espectroscòpia d'Emissió per Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP), espectrometria Ultraviolada-Visible, Microscopi Electrònic de Transmissió amb unitat de Rastreig (STEM) i Energia Dispersiva de Raigs X (EDX).

Els resultats per ICP van mostrar una coprecipitació de metalls minoritaris conjuntament amb el Fe i l'Al. També es va poder observar que el NaBH_4 té un efecte més reductor que l'extracte. No es va observar cap senyal relacionada amb les NPs a través d'espectrometria UV-Visible. Amb STEM es van veure NPs en diverses mostres provinents de les aigües de PFe i Th, però no en les mostres procedents de les aigües de CM. Es van poder observar una major quantitat de NPs utilitzant la síntesi verda en comparació amb la química.

Amb aquest treball es pot concloure que cada tipus d'aigua àcida té la seva pròpia resposta als tractaments realitzats i es comporta d'una manera diferent a les altres. S'han aconseguit sintetitzar NPs a partir de les aigües originals de PFe i Th independentment de la síntesi utilitzada. De forma general, es poden recuperar metalls en forma de NPs procedents d'aigües àcides de mina i que per fer-ho es pot utilitzar un procés de síntesi verd.

Resumen

Las aguas ácidas de mina contienen una cantidad abundante de metales cuya recuperación en forma de nanopartículas metálicas (MNPs) pueden tener un importante uso en la industria. Así pues, en el presente trabajo se estudia la separación y la recuperación de diferentes metales para la síntesis de nanopartículas (NPs) mediante procesos de precipitación y filtración, así como mediante el uso de agentes reductores químicos y procedentes de un extracto vegetal.

Se han estudiado tres aguas ácidas de mina derivadas del Drenaje Ácido de Minas (AMD) obtenidas del punto de muestreo de la Cueva de la Mora (CM), Peña del Hierro (PFe) y Tharsis (Th), localizadas en la provincia de Huelva, España. El objetivo principal fue reproducir métodos de síntesis de NPs previos para comprobar su eficacia en estas aguas. Se realizó un tratamiento de eliminación de Fe y Al y se obtuvieron muestras a diferentes pH para observar el efecto de este parámetro sobre la obtención de NPs estableciendo un estudio comparativo entre ellas a pH original, pH 3,5 y pH 5. A continuación, se añadió el agente reductor correspondiente y se analizaron los sobrenadantes obtenidos utilizando diferentes técnicas: Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), espectrometría Ultravioleta-Visible, Microscopio Electrónico de Transmisión con unidad de Barrido (STEM) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Los resultados por ICP mostraron una coprecipitación de metales minoritarios junto al Fe y el Al. También se pudo observar que el NaBH_4 tiene un efecto más reductor que el extracto. No se observó ninguna señal relacionada con las NPs con espectrometría UV-Visible. Con STEM se vieron NPs en diferentes muestras provenientes de las aguas de PFe y Th, pero no en las muestras procedentes de las aguas de CM. Se pudo observar mayor cantidad de NPs utilizando la síntesis verde en comparación con la química.

Con este trabajo se puede concluir que cada tipo de agua ácida tiene su propia respuesta a los tratamientos realizados y se comporta de una manera distinta a las otras. Se han conseguido sintetizar NPs a partir de las aguas originales de PFe y Th independientemente de la síntesis utilizada. De forma general, se pueden recuperar metales en forma de NPs procedentes de aguas ácidas de mina y que para ello se puede utilizar un proceso de síntesis verde.

Abstract

Acid mine waters contain an abundant amount of metals whose recovery in the form of metal nanoparticles (MNPs) can have an important use in the industry. Thus, in this work it is studied the separation and recovery of different metals for the synthesis of nanoparticles (NPs) through precipitation and filtration processes, as well as through the use of chemical and from a plant extract reducing agents.

Three acidic mine waters have been studied derived from the Acid Mining Drainage (AMD) obtained from the sampling point of the Cueva de la Mora (CM), Peña del Hierro (PFe) and Tharsis (Th), located in the province of Huelva, Spain. The main objective was to reproduce previous methods of synthesis of NPs to verify their effectiveness in these waters. A Fe and Al elimination treatment were performed and samples were obtained at different pHs to observe the effect of this parameter on obtaining NPs by establishing a comparative study between them at original pH, pH 3,5 and pH 5. Next, the corresponding reducing agent was added and the supernatants obtained were analyzed using different techniques: Inductively Coupled Plasma (ICP), Ultraviolet-Visible Spectrometry, Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX).

ICP results showed a coprecipitation of minor metals together with Fe and Al. It was also observed that NaBH_4 has a more reducing effect than the extract. No signal related to NPs was observed with UV-Visible spectrometry. By STEM, NPs was seen in different samples from PFe and Th waters, but not in samples from CM waters. More NPs could be observed using green synthesis instead of chemistry's.

It can be concluded that each type of acidic water has its own response to the treatments performed and behaves in a different way from the others. NPs have been synthesized from the original waters from PFe and Th regardless the synthesis used. In general, metals can be recovered in NPs form from acid mine waters and a green synthesis process can be used to achieve it.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a aquellas personas que me han ayudado en la realización de este trabajo.

De manera especial a mi director el Dr. Antonio Florido Pérez, a mi co-directora la Dra. Alexandra Espriu Gascón y a Karina Torres-Rivero Andrade por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y por ayudarme a solventar imprevistos o problemas siempre que lo he necesitado, en un ambiente de trabajo muy cómodo y positivo.

A la Dra. Aguasanta Miguel Sarmiento del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva por su ayuda en la toma de muestras de las aguas ácidas de las minas de Huelva.

A todos los compañeros y las compañeras de otros TFG y de otros grupos por la ayuda prestada y el ambiente amigable que generaban.

A Trifon Todorov Trifonov y a su equipo de trabajo por su disposición y conocimientos a la hora de utilizar el microscopio electrónico de transmisión por barrido.

Glosario

AMD: Acid Mining Drainage (Drenaje Ácido de Minas)

CM: Agua ácida de mina procedente del punto de muestreo de la Cueva de la Mora

ECTS: European Credit Transfer and Accumulation System (Sistema Europeo de Transferencia y Acumulación de Créditos)

EDX: Energy Dispersive X-Ray Analysis (Energía Dispersiva de Rayos X)

ICP: Inductively Coupled Plasma (Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo)

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo)

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrofotómetro de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo)

MNPs: Nanopartículas Metálicas

MONPs: Nanopartículas de Óxidos Metálicos

NPs: Nanopartículas

PFe: Agua ácida de mina procedente del punto de muestreo de la Peña del Hierro

STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopio Electrónico de Transmisión con unidad de Barrido)

TEM: Transmission Electron Microscopy (Microscopio Electrónico de Transmisión)

TFG: Trabajo de Final de Grado

Th: Agua ácida de mina procedente del punto de muestreo de Tharsis

UdG: Universitat de Girona

UPC EEBE: Universitat Politècnica de Catalunya Escola d'Enginyeria de Barcelona-Est

UV-Vis: Espectrometría Ultravioleta-Visible

XRD: X-ray Powder Diffraction (Difracción de Rayos X)

Índice

Resum	i
Resumen	ii
Abstract.....	iii
Agradecimientos	iv
Glosario.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tablas.....	xiii
1. Prefacio	1
1.1. Origen del trabajo	1
1.2. Motivación	1
1.3. Requerimientos previos	2
2. Objetivos y alcance del trabajo	3
2.1. Objetivos del trabajo.....	3
2.2. Alcance del trabajo.....	3
3. Introducción	4
3.1. Nanociencia y Nanotecnología	4
3.1.1. <i>Nanoestructuras</i>	4
3.2. Nanopartículas (NPs).....	5
3.2.1. <i>Propiedades de las NPs</i>	5
3.2.2. <i>Aplicaciones de las NPs</i>	6
3.2.3. <i>Síntesis de nanopartículas</i>	7
3.3. Aguas ácidas de mina y drenaje ácido de minas (AMD)	8
3.3.1. <i>Aguas provenientes de la Cueva de la Mora (CM)</i>	9
3.3.2. <i>Aguas provenientes de la Peña del Hierro (PFe)</i>	10
3.3.3. <i>Aguas provenientes de Tharsis (Th)</i>	11
3.3.4. <i>Elementos y propiedades de las aguas estudiadas</i>	12
3.3.5. <i>Microorganismos presentes en las aguas</i>	13

3.4. Reacciones redox.....	13
4. Parte experimental	15
4.1. Tratamiento de las aguas de mina para la eliminación de Fe y Al	16
4.1.1. <i>Reactivos, disoluciones, material e instrumentación</i>	16
4.1.2. <i>Procedimiento experimental</i>	16
4.1.3. <i>Análisis y discusión de resultados en el tratamiento para la eliminación de Fe y Al</i>	20
4.2. Síntesis química	21
4.2.1. <i>Reactivos, disoluciones, material e instrumentación</i>	21
4.2.2. <i>Procedimiento experimental</i>	21
4.2.2.1. Preparación de muestras para el análisis de la síntesis química	25
4.2.2.2. Equipos utilizados para el análisis de las muestras.....	26
4.2.3. <i>Análisis y discusión de los resultados en la síntesis química</i>	28
4.2.3.1. Estudio mediante ICP-OES e ICP-MS	28
4.2.3.2. Estudio mediante Espectrometría UV-Visible.....	34
4.2.3.3. Estudio mediante STEM y EDX	36
4.2.3.4. Estudio de los precipitados mediante XRD	41
4.3. Síntesis verde.....	42
4.3.1. <i>Reactivos, disoluciones, material e instrumentación</i>	42
4.3.2. <i>Procedimiento experimental</i>	42
4.3.2.1. Preparación de muestras para el análisis de la síntesis verde.....	45
4.3.3. <i>Análisis y discusión de los resultados en la síntesis verde</i>	46
4.3.3.1. Estudio mediante ICP-OES e ICP-MS	46
4.3.3.2. Estudio mediante Espectrometría UV-Visible.....	51
4.3.3.3. Estudio mediante STEM y EDX	53
4.3.3.4. Estudio de los precipitados mediante XRD	59
5. Análisis del impacto ambiental	61
Conclusiones	62
Propuestas de Mejora y Líneas Futuras	63
Presupuesto Económico	64
Bibliografía	65
Anexos	68
Anexo I. Potenciales estándar de reducción.....	68

Anexo II. Resultados de ICP de las muestras después de la eliminación de Fe(III) y Al(III)..	70
Anexo III. Referencias para las aguas de lavado de las muestras.....	72
Anexo IV. Resultados de ICP de las muestras de síntesis química.	74
Anexo V. Gráficas de UV-Vis de las aguas de lavado de las muestras de síntesis química..	75
Anexo VI. Imágenes adicionales de STEM de las muestras de síntesis química.	78
Anexo VII. Resultados de ICP de las muestras de síntesis verde.	81
Anexo VIII. Gráficas de UV-Vis de las aguas de lavado de las muestras de síntesis verde. .	83
Anexo IX. Imágenes adicionales de STEM de las muestras de síntesis verde.	87
Anexo X. Ecuaciones para el cálculo de concentraciones.	90
Anexo XI. Procedimiento para la dilución y acidificación de muestras para el análisis por ICP.	91

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de las nanoestructuras según sus dimensiones. (Fuente: [11])	5
Figura 2. Ejemplos de aplicaciones de las NPs. (Fuente: [16])	7
Figura 3. Ejemplos de estrategias de los métodos top-down y bottom-up para la síntesis de NPs. (Fuente: [16])	8
Figura 4. Aguas ácidas consecuencia del drenaje ácido de minas. (Fuente: [22])	9
Figura 5. Imagen de la mina de la Cueva de la Mora. (Fuente: [23])	10
Figura 6. Imagen de la Peña del Hierro. (Fuente: [25])	11
Figura 7. Imagen de la mina de Tharsis. (Fuente: [26])	11
Figura 8. Diagrama de flujo general del proyecto experimental.....	15
Figura 9. Aguas ácidas de mina utilizadas.....	15
Figura 10. Matraz Kitasato y embudo Büchner para la filtración.....	18
Figura 11. Frascos con las disoluciones obtenidas tras la eliminación de Fe y Al.	18
Figura 12. Porcentajes de eliminación del Fe y el Al para cada pH respecto a sus aguas ácidas de mina.....	20
Figura 13. Muestras con NaBH ₄	22
Figura 14. Centrifugadora CENTRONIC - BLT.	23
Figura 15. Tratamiento de ultrasonidos para los precipitados.	24
Figura 16. Sólidos obtenidos de las muestras con NaBH ₄	24
Figura 17. Equipo 5100 ICP-OES Agilent. (Fuente: [35])	26
Figura 18. Equipo 7800 ICP-MS Agilent. (Fuente: [35])	26
Figura 19. Equipo Neon40 Crossbeam™ workstation. (Fuente: [35])	27
Figura 20. Equipo D8 Advance. (Fuente: [35])	27
Figura 21. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de CM para la síntesis química. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.	31
Figura 22. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de PFe para la síntesis química. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.	32
Figura 23. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de Th para la síntesis química. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.	33
Figura 24. Espectro UV-Vis de las aguas ácidas de mina. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	34

Figura 25. Espectro UV-Vis de las muestras de CM con NaBH ₄ . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	34
Figura 26. Espectro UV-Vis de las muestras de PFe con NaBH ₄ . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	35
Figura 27. Espectro UV-Vis de las muestras de Th con NaBH ₄ . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	35
Figura 28. Imágenes de STEM de la muestra de CM00.....	37
Figura 29. Imágenes de STEM de CM35 (izquierda) y CM50 (derecha).	37
Figura 30. Imagen de STEM de PFe00 señalando en círculos rojos algunas de las NPs que se visualizan.....	38
Figura 31. Imagen de STEM midiendo el tamaño de una NP de la muestra de PFe00.	38
Figura 32. Imágenes de STEM de PFe35 (izquierda) y PFe50 (derecha).....	39
Figura 33. Imagen de STEM de la muestra de Th00 señalando en círculos rojos algunas de las NPs que se visualizan.	39
Figura 34. Imágenes de STEM de Th35 (izquierda) y Th50 (derecha).....	40
Figura 35. Tamiz y mortero utilizados para la preparación de muestras para XRD.	41
Figura 36. Sólidos obtenidos tras moler y tamizar los precipitados obtenidos de las muestras de síntesis química.....	41
Figura 37. Muestras con extracto de raspo de uva.	43
Figura 38. Sólidos obtenidos de las muestras con extracto.....	45
Figura 39. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de CM para la síntesis verde. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.	48
Figura 40. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de PFe para la síntesis verde. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.	49
Figura 41. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de Th para la síntesis verde. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.	50
Figura 42. Espectro UV-Vis de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	51
Figura 43. Espectro UV-Vis de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	51

Figura 44. Espectro UV-Vis de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	52
Figura 45. Imagen de STEM de CM35verde. Se señala una estructura cúbica posiblemente de TiO_2	53
Figura 46. Imagen de STEM de CM50verde.	54
Figura 47. Imágenes de STEM de PFe00verde.	54
Figura 48. Imágenes de STEM de PFe35verde.	55
Figura 49. Imágenes de STEM de PFe50verde.	55
Figura 50. Imagen de STEM de PFe50verde como resultado de la aplicación de un <i>line analysis</i> a la muestra.	56
Figura 51. Soporte para las muestras de STEM con las muestras de Th. Se señala la muestra de Th00verde oxidada.	56
Figura 52. Imagen de STEM de Th00verde.	57
Figura 53. Imagen de STEM de Th35verde.	57
Figura 54. Imagen de STEM de Th50verde.	58
Figura 55. Sólidos correspondientes a los precipitados obtenidos de las muestras de síntesis verde.	59
Figura 56. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de CM con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	75
Figura 57. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de PFe con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	76
Figura 58. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de Th con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	76
Figura 59. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de PFe con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	77
Figura 60. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de Th con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	77
Figura 61. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de Th con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.	78
Figura 62. Imagen adicional de STEM de CM00.	78
Figura 63. Imagen adicional de STEM de PFe00.	79
Figura 64. Imágenes adicionales de STEM de PFe35.	79
Figura 65. Imagen adicional de STEM de Th00.	80
Figura 66. Imagen adicional de STEM de Th50.	80

Figura 67. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	83
Figura 68. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	83
Figura 69. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	84
Figura 70. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	84
Figura 71. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	85
Figura 72. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	85
Figura 73. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	86
Figura 74. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	86
Figura 75. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.....	87
Figura 76. Imagen adicional de STEM de CM50verde.....	87
Figura 77. Imágenes adicionales de STEM de PFe00verde.....	88
Figura 78. Imágenes adicionales de STEM de PFe35verde.....	88
Figura 79. Imagen adicional de STEM de Th00verde.....	89
Figura 80. Imágenes adicionales de STEM de Th35verde.....	89
Figura 81. Imágenes adicionales de STEM de Th50verde.....	90

Índice de Tablas

Tabla 1. Concentraciones de elementos presentes en las aguas ácidas de mina trabajadas..	12
Tabla 2. Datos de pH y potencial redox de las muestras originales de las aguas ácidas de mina trabajadas.....	13
Tabla 3. Datos experimentales del proceso de eliminación de Fe y Al para las aguas de CM y Th.....	19
Tabla 4. Datos experimentales del proceso de eliminación de Fe y Al para el agua de PFe. ..	19
Tabla 5. Referencias utilizadas para las muestras con NaBH ₄	22
Tabla 6. pH de las muestras antes de añadir NaBH ₄ , justo después de añadirlo y tras centrifugar.....	23
Tabla 7. Referencias utilizadas para los sólidos de las muestras con NaBH ₄	25
Tabla 8. Referencias utilizadas en ICP para las muestras sin reductor.	28
Tabla 9. Comparación de NPs de las muestras de síntesis química.	40
Tabla 10. Referencias utilizadas para las muestras con extracto de raspo de uva.....	43
Tabla 11. pH de las muestras antes de añadir extracto de raspo de uva, justo después de añadirlo y tras centrifugar.....	44
Tabla 12. Referencias utilizadas para los sólidos de las muestras con extracto.	45
Tabla 13. Comparación de NPs de las muestras de síntesis verde.	59
Tabla 14. Presupuesto económico del TFG realizado.....	64
Tabla 15. Potenciales estándar de reducción de determinados metales presentes en las aguas ácidas de mina. (Fuente: [42]).....	68
Tabla 16. Resultados de ICP de las muestras de eliminación de Fe(III) y Al(III). Elementos mayoritarios.	70
Tabla 17. Resultados de ICP de las muestras de eliminación de Fe(III) y Al(III). Elementos minoritarios.....	71
Tabla 18. Referencias de las aguas de lavado para las muestras con NaBH ₄	72
Tabla 19. Referencias de las aguas de lavado para las muestras con Extracto.	73
Tabla 20. Resultados del análisis de ICP de las muestras de síntesis química.	74
Tabla 21. Resultados del análisis de ICP de las muestras de síntesis verde.....	81

1. Prefacio

1.1. Origen del trabajo

Las aguas ácidas de mina contienen una cantidad abundante de metales cuya recuperación en forma de nanopartículas metálicas (MNPs) pueden tener un importante uso en la industria. Así pues, en el presente trabajo se estudia la separación y la recuperación de diferentes metales para la síntesis de nanopartículas (NPs) mediante procesos de precipitación y filtración, así como mediante el uso de agentes reductores químicos y procedentes de un extracto vegetal.

Este Trabajo de Fin de Grado (TFG) forma parte del proyecto de investigación "Estudio simultáneo de los procesos de movilidad y reactividad de nanopartículas en medios porosos para la eliminación y recuperación de contaminantes en agua" NANOREMOV financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, llevado a cabo por la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) como continuación del proyecto CGL2017-87216-C4-3-R.

1.2. Motivación

El alto contenido de metales presentes en las aguas ácidas de mina, y que van generalmente a los ríos y mares con la consecuente contaminación que esto conlleva, las hace una fuente importante de recursos muy cotizada a nivel industrial, debido a las propiedades de las nanopartículas metálicas que se pueden obtener a partir de las ya mencionadas aguas ácidas. También podría resultar interesante encontrar un método de síntesis llamado "verde", debido a la concienciación y demanda social de ser respetuosos con el medio ambiente.

El poder reductor del extracto de raspo de uva ha sido estudiado previamente [1]–[4]. Se propone su utilización como una alternativa factible a reductores químicos como por ejemplo el NaBH_4 .

En este contexto, se ha planteado este trabajo para investigar si se puede lograr la recuperación de los metales de las aguas de mina mediante la síntesis de nanopartículas y, al mismo tiempo, comparar los métodos de obtención de NPs químico y verde.

1.3. Requerimientos previos

Antes de realizar este trabajo, se realizó la toma de muestras de aguas ácidas de mina de la provincia de Huelva, en concreto de Cueva de la Mora (CM), Peña del Hierro (PFe), y Tharsis (Th) y se analizaron para determinar la concentración de los diversos elementos químicos presentes, principalmente metales.

2. Objetivos y alcance del trabajo

2.1. Objetivos del trabajo

El objetivo general de este proyecto es la obtención de nanopartículas mediante la utilización de agentes reductores llevando a cabo dos procesos de síntesis, uno llamado químico en el que se utiliza como reductor el NaBH_4 y otro llamado verde en el que se utiliza extracto de raspo de uva en diferentes aguas de mina y a distintos pH.

Se destacan los siguientes objetivos específicos:

- Reproducir un procedimiento ya establecido para la precipitación de Fe y Al presentes en las aguas de ácidas de mina.
- Realizar un estudio de caracterización mediante diferentes técnicas como UV-Visible, STEM, ICP-OES, ICP-MS para las diferentes muestras de aguas ácidas de mina a diversos pH.
- Reproducir los métodos de síntesis de NPs utilizados en proyectos previos y observar su aplicación para las aguas reales estudiadas.
- Analizar las distintas rutas de síntesis de NPs a partir de las condiciones en las que se realiza el trabajo.
- Recomendar vías de continuidad y mejoras al trabajo realizado.

2.2. Alcance del trabajo

El alcance de este trabajo se basa en determinar si la adición de un agente reductor a un agua ácida de mina da como resultado la obtención de NPs en distintas muestras a distinto pH, sin entrar a considerar un metal objetivo.

No se han estudiado los compuestos orgánicos del extracto de raspo de uva debido a que se determinaron en estudios previos [1], [2], [5].

La separación de NPs y su aplicación no forman parte de este trabajo.

3. Introducción

3.1. Nanociencia y Nanotecnología

Se conoce como nanociencia al estudio de fenómenos y materiales a una escala de 10^{-9} m, reflejado por el prefijo “nano” [6], lo que significa a una escala nanométrica, y como nanotecnología a la rama de la nanociencia para el estudio de la materia a esta escala [7].

El concepto de nanotecnología fue presentado por Richard P. Feynman durante una conferencia en el año 1959 llamada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” [8]. Desde entonces ha habido grandes avances revolucionarios en este campo [9].

3.1.1. Nanoestructuras

Las nanoestructuras son estructuras definidas por tener al menos una dimensión entre 1 y 100 nm [10].

Se pueden clasificar según su procedencia, naturaleza química, sus dimensiones y tamaño:

- Procedencia:

Natural (producidas por árboles, plantas, volcanes...), incidental (producidas por la combustión en vehículos, procesos industriales o en procesos de combustión) o artificial o sintética (producidas por diversos procesos de fabricación: top-down/bottom-up [11].

- Naturaleza química:

Pueden tener naturaleza orgánica o inorgánica [11].

- Dimensiones:

0D: Ninguna dimensión (x, y, z) supera un tamaño de 100 nm. Los electrones están confinados en las tres dimensiones. Dentro de esta clasificación están las NPs [12].

1D: Una dimensión supera los 100 nm. Los electrones están confinados en dos dimensiones [12].

2D: Dos dimensiones superan los 100 nm. Los electrones están confinados en una dirección [12].

3D: Las tres dimensiones superan los 100 nm. Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente [12].

En la Figura 1 se muestran ejemplos para la clasificación de nanoestructuras según sus dimensiones.

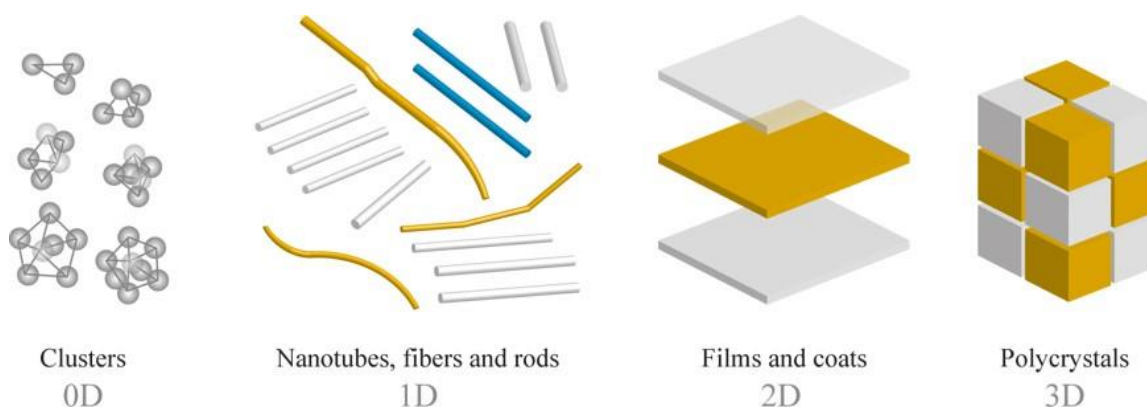


Figura 1. Clasificación de las nanoestructuras según sus dimensiones. (Fuente: [11])

- Tamaño:

Los tamaños que pueden tener las NPs son variables, oscilando entre valores de 1 nm y 100 nm [11].

3.2. Nanopartículas (NPs)

Las nanopartículas son partículas de un tamaño nanométrico y su definición varía dependiendo de los materiales, campos y aplicaciones en cuestión. Rigurosamente, se consideran como partículas más pequeñas de 10-20 nm, aunque generalmente se amplía el término a un tamaño que oscila en el rango de 1 a 100nm. A este tamaño, las propiedades físicas de los materiales respecto a la escala macroscópica pueden cambiar de una forma señalada [6].

3.2.1. Propiedades de las NPs

A tamaño macroscópico, las propiedades de los materiales son fijas para todo su conjunto. Sin embargo, a escala nanométrica, algunas propiedades de un mismo material pueden variar según su forma y tamaño [6], [13].

Las NPs tienen una relación entre el área de las partículas y su volumen muy elevada y juntamente a su tamaño a nanoescala, hacen que tengan propiedades físicas y químicas únicas [9], [14]. Algunas de sus propiedades son las siguientes:

- Propiedades físicas:

Disminución del punto de fusión. Afecta al comportamiento termodinámico [14].

- Propiedades ópticas:

Pueden absorber cierta longitud de onda que cambiará el color que percibe el ojo humano y el color de luz transmitida [14].

- Propiedades químicas:

Presentan una elevada reactividad química. En consecuencia, tienen importantes propiedades catalíticas. Al adoptar formas poliédricas incrementan su solubilidad y tienen mayor capacidad de absorción [14].

- Propiedades mecánicas:

Al cambiar la estructura atómica, incrementan su resistencia y dureza, con un crecimiento inversamente proporcional a su diámetro como se puede observar en la Ley de Hall Petch [15].

- Propiedades toxicológicas:

Las NPs de metales pesados (plomo, mercurio, estaño...) son tan rígidas y estables que su degradación no se lleva a cabo con tanta facilidad, con lo que no pueden dar lugar a contaminaciones ambientales [9].

3.2.2. Aplicaciones de las NPs

Las NPs tienen muchas aplicaciones en distintos campos [9], [16], observando algunos ejemplos en la Figura 2. Se mencionan con mayor detalle en un trabajo previo [17].

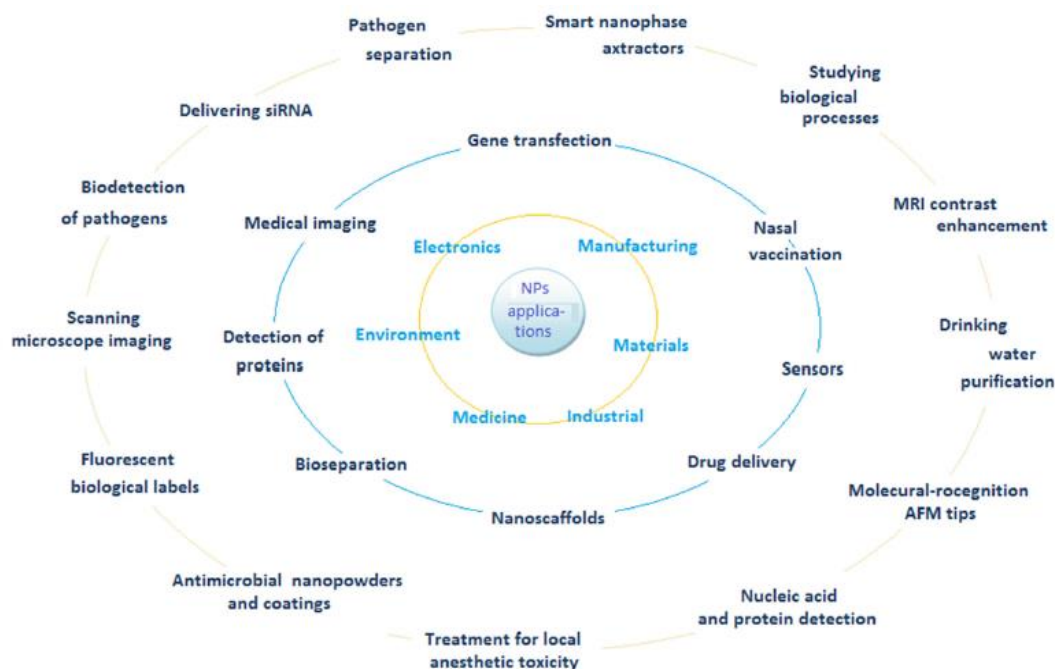


Figura 2. Ejemplos de aplicaciones de las NPs. (Fuente: [16])

3.2.3. Síntesis de nanopartículas

Hay dos caminos principales para la síntesis de nanoestructuras:

- Top-down:

Consiste en una reducción de tamaño en la que, a partir de estructuras de dimensiones mayores, se forman las nanoestructuras deseadas [18]. Se distinguen algunos métodos como los métodos mecano-sintéticos, térmicos, litográficos... [19]

- Bottom-up:

Se parte de átomos o pequeñas moléculas para la creación de las nanoestructuras deseadas. Podemos distinguir algunos procedimientos de síntesis como los métodos en fase líquida o electrodeposición entre otros [19].

En la Figura 3 se pueden apreciar de forma esquemática las estrategias que siguen estos métodos de síntesis.

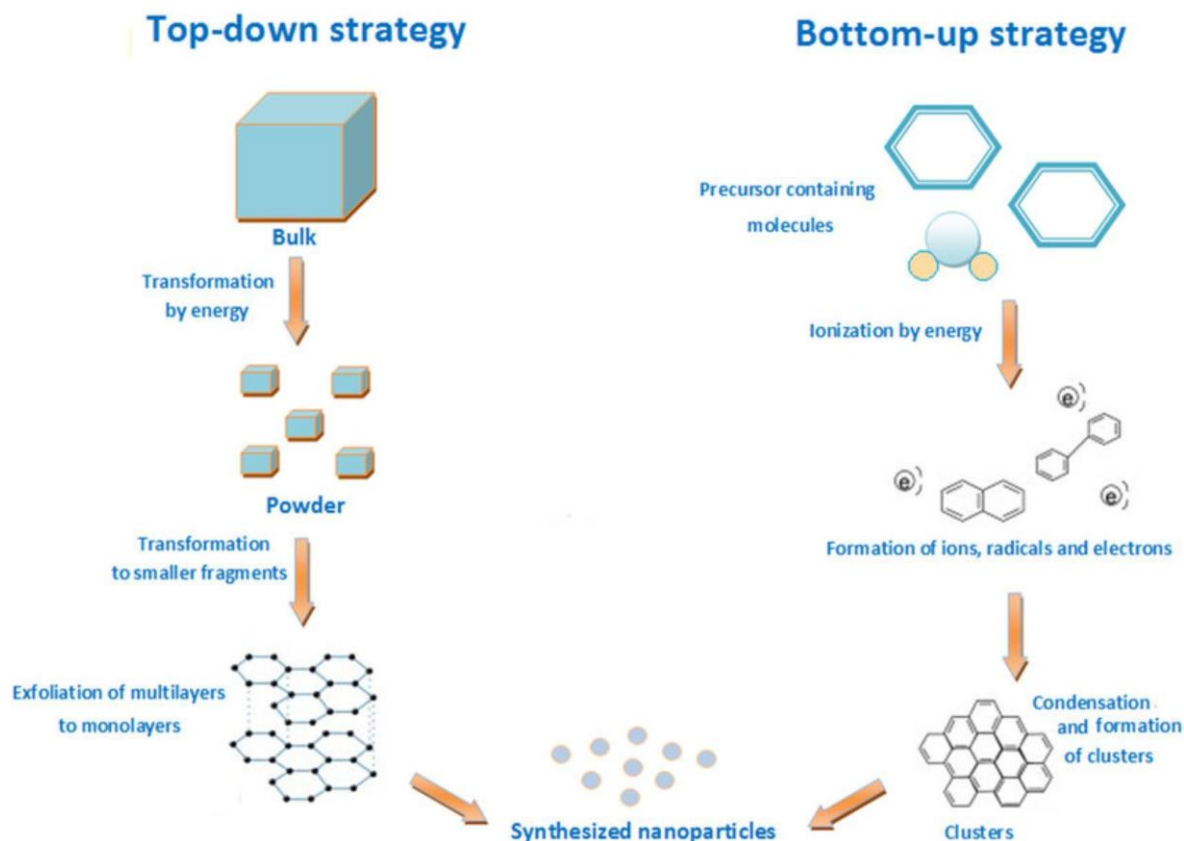


Figura 3. Ejemplos de estrategias de los métodos top-down y bottom-up para la síntesis de NPs.

(Fuente: [16])

3.3. Aguas ácidas de mina y drenaje ácido de minas (AMD)

Debido a la exposición al aire de sulfuros metálicos durante explotaciones mineras, surgen las aguas de Drenaje Ácido de Minas (AMD) que consiste en aguas con una acidez elevada y altas concentraciones de metales, sulfatos [20] y sales [21] todos ellos potencialmente tóxicos. En la Figura 4 podemos ver un ejemplo de este suceso.

Los AMD representan un grave peligro de contaminación medioambiental, debido a su naturaleza y extensión, siendo difícil y económicamente muy costoso resolver el problema ocasionado. Los daños que pueden producir van desde la alteración de los ecosistemas presentes en el lugar del suceso en caso de contaminación débil, o si ésta es muy extrema, puede originar la desaparición de la fauna fluvial y la pérdida de los recursos hídricos de la zona.



Figura 4. Aguas ácidas consecuencia del drenaje ácido de minas. (Fuente: [22])

3.3.1. Aguas provenientes de la Cueva de la Mora (CM)

La mina de Cueva de la Mora está situada en la llamada Faja Pirítica Ibérica. Era una mina utilizada para la extracción de pirita (FeS_2) y Cu, hasta que se produjo una paralización de sus trabajos debido al agotamiento de los recursos, haciendo perder interés en la mina. En consecuencia, su explotación disminuyó hasta finales de los años 60 [23]. En la Figura 5 se muestra una fotografía del lugar.

En la Tabla 1 se puede observar que el agua ácida de mina de CM presenta una baja concentración (en comparación a las otras dos aguas) de la mayoría de elementos mayoritarios a excepción del Zn, en la que se destaca una alta concentración. Se puede observar también que es la segunda agua más rica en metales de tierras raras por detrás de PFe, sobre todo en Ce, pero también en Pr, Nd, Sm, Eu y Dy.



Figura 5. Imagen de la mina de la Cueva de la Mora. (Fuente: [23])

3.3.2. Aguas provenientes de la Peña del Hierro (PFe)

La mina de Peña del Hierro en Nerva (Huelva) es una mina menor cuyas aguas, debido al AMD, acaban de afluyente al Río Tinto, también en la provincia de Huelva, conocido porque sus aguas presentan un color rojizo. Esta mina también está situada en la región geológica de la Faja Pirítica Ibérica, con una alta concentración de metales y sulfuros provenientes de sedimentos y volcanes [24]. En la Figura 6 se aprecia una fotografía del lugar.

En la Tabla 1 se puede apreciar un agua con gran concentración de elementos destacando el As, lo que, sumado a la presencia conocida de microorganismos capaces de vivir en estas aguas (como se explica posteriormente en el apartado 3.3.5), hacen que sea el agua más compleja de manipular y analizar debido a su alta concentración de Fe.

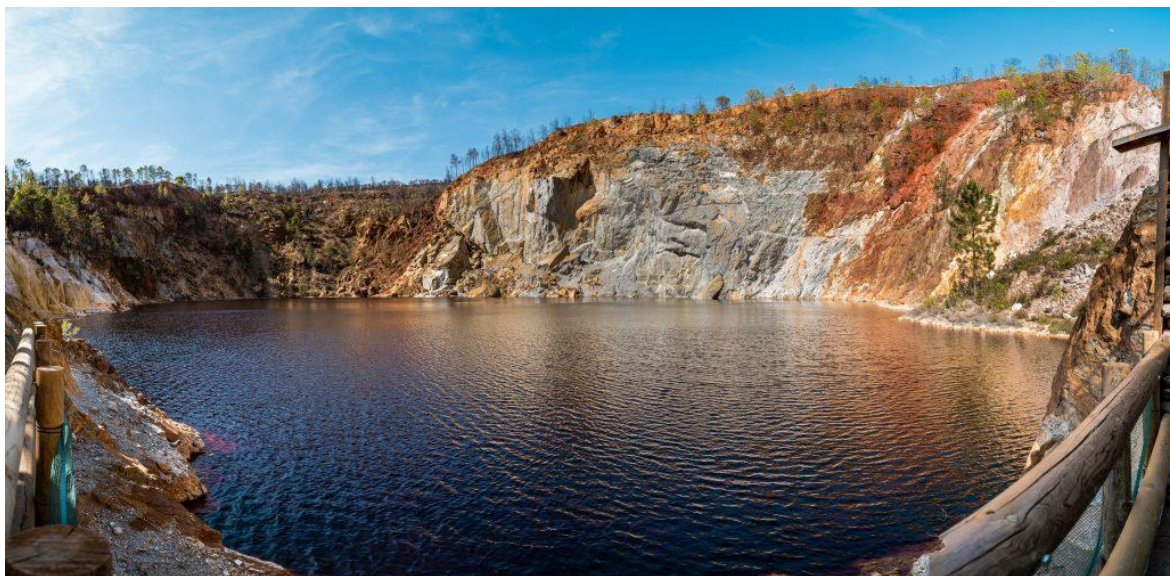


Figura 6. Imagen de la Peña del Hierro. (Fuente: [25])

3.3.3. Aguas provenientes de Tharsis (Th)

Las minas de Tharsis están localizadas en la provincia de Huelva, y al igual que CM y PFe se encuentra en la Faja Pirítica Ibérica. Además de la explotación de pirita, también se explotaron otros minerales como Au, Ag y Mn [26]. En la Figura 7 se muestra una imagen del lugar.

Como se puede observar en la Tabla 1 las aguas de Tharsis destacan por su elevada concentración en Cu.



Figura 7. Imagen de la mina de Tharsis. (Fuente: [26])

3.3.4. Elementos y propiedades de las aguas estudiadas

En este proyecto se ha trabajado con aguas de tres procedencias distintas, mencionadas en los apartados previos, con las concentraciones que se muestran en la Tabla 1. Estos valores han sido obtenidos previamente al inicio del trabajo mediante Espectrofotómetro de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) y Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

También se les hizo seguimiento a sus correspondientes valores de pH y potenciales redox respecto Ag/AgCl, siendo sus valores iniciales los que aparecen en la Tabla 2. Cabe destacar que al agua de Tharsis se le realizó un tratamiento previo al proyecto de adición de un ácido fuerte, en concreto HNO_3 , para la redisolución de sólidos presentes en esta agua, motivo por el cual tiene un pH original tan bajo.

Tabla 1. Concentraciones de elementos presentes en las aguas ácidas de mina trabajadas.

Elemento	CM ($\mu\text{g/L}$)	PFe ($\mu\text{g/L}$)	Th ($\mu\text{g/L}$)
Al	123.970,54	2.379.539,89	252.937,34
As	46,70	34.768,07	34,38
Ca	158.675,00	56.865,00	21.125,00
Cd	878,19	921,35	26,02
Ce	2.325,55	2.163,97	88,70
Co	648,505	17.297,10	2.367,878
Cu	18.873,95	90.442,601	113.478,28
Dy	206,87	141,82	12,98
Eu	52,75	48,51	3,80
Fe	25.880,70	18.726.982,17	506.772,72
Gd	265,73	382,15	13,04
La	1.004,13	986,02	18,90
Mg	30.973,00	357.220,00	30.973,00
Mn	16.560,18	23.745,84	4.167,35
Nd	800,40	1.423,72	43,67
Ni	625,67	1.126,11	545,77
Pb	121,70	869,47	6,95
Pr	276,58	368,19	9,94
S	1.103.685,14	27.520.247,91	1.427.098,48
Sm	270,29	721,96	23,77
Ti	11,72	2.163,07	2,64
V	<0,00	546,33	6,37
Zn	455.202,49	70.829,27	3.483,55

Tabla 2. Datos de pH y potencial redox de las muestras originales de las aguas ácidas de mina trabajadas.

	CM	PFe	Th
pH	2,79	1,12	0,20 (2,27)
Potencial redox (mV)	613,90	536,00	666,30 (427,00)

*Los valores entre paréntesis en Th hacen referencia a los valores originales de la muestra de Th antes de la acidificación previa al inicio del trabajo.

3.3.5. Microorganismos presentes en las aguas

La presencia de microorganismos en las aguas de PFe ha sido estudiada [27] y se ha constatado en este trabajo; a estos seres se les llama extremófilos. Son capaces de vivir en condiciones extremas y aportan compuestos orgánicos. No se conoce su existencia en las aguas de Th y CM.

En esta clase de ecosistemas no es posible el desarrollo de vida pluricelular compleja, sin embargo, hay mayor cantidad de eucariotas unicelulares que de procariotas. Estos microorganismos son capaces de oxidar el ion ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) y, debido a que extraen muy poca cantidad de energía durante este proceso, necesitan grandes cantidades de este elemento, condiciones que se cumplen para el agua de PFe si vemos la Tabla 1.

3.4. Reacciones redox

Se considera como reacción redox (o de oxidación reducción) a aquella en la que cambia el estado o grado de oxidación de las especies reaccionantes debido a un intercambio de electrones entre los reactivos [28].

Este tipo de reacciones dan lugar ante la presencia de una especie química que ceda electrones, llamada reductor, y otra que los acepte, llamada oxidante. Tras ocurrir la reacción, el reductor pasa a su forma oxidada y el oxidante a su forma reducida como se puede observar en las ecuaciones 1, 2 y 3 en las que se expone un caso general de una reacción redox.



Reacción global:



El potencial de una reacción global redox está relacionado con la energía de Gibbs [29]. El resultado final es que, si el potencial global es positivo, la reacción será espontánea y viceversa.

Dado que para la precipitación de sólidos y la síntesis de NPs a partir de iones es necesario un proceso redox, se presentan algunos de los diferentes parámetros y consideraciones a tener en cuenta para el caso de las muestras complejas como son los AMD:

- Las interacciones entre los diversos compuestos presentes en el medio (en nuestro caso las aguas ácidas de mina), pueden dar lugar a efectos o resultados muy diferentes a los esperados si solamente tenemos en cuenta la concentración total de metales o metaloides [30].
- No se sabe en qué forma están los compuestos (sulfatos, nitratos, complejos...), pero se conoce que no tenemos sólidos en las aguas ácidas de mina, con lo cual descartamos todas las reacciones de reducción que parten de sólidos. Las NPs que se esperarían obtener pueden estar en forma metálica (MNPs), aglomerados que tienen apariencia de polvo (sólido) o en forma de óxido de metales (MONPs). En la tabla del Anexo I se muestra una referencia de los elementos presentes en las aguas. Se han considerado tanto los analizados previamente como los detectados por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).
- Puede darse el caso de que para equilibrar una ecuación química sean necesarios iones de hidrógeno (H^+) o hidroxilos (OH^-). En estos casos la influencia del pH es relevante y afectará al potencial de la reacción, y puede darse el caso de que una reacción pase de ser favorable a desfavorable en función del mismo [30].
- La presencia de grupos funcionales en moléculas ricas en electrones como son los ácidos carboxílicos, las aminas, las proteínas, etc., pueden hacer que se generen fuertes uniones para metales o metaloides, cambiando así la densidad de electrones alrededor del elemento unido y, en consecuencia, reduciendo su potencial [30].

4. Parte experimental

Para llevar a cabo la parte experimental de este TFG se han utilizado las muestras de la Figura 9 se ha seguido este diagrama de flujo general:

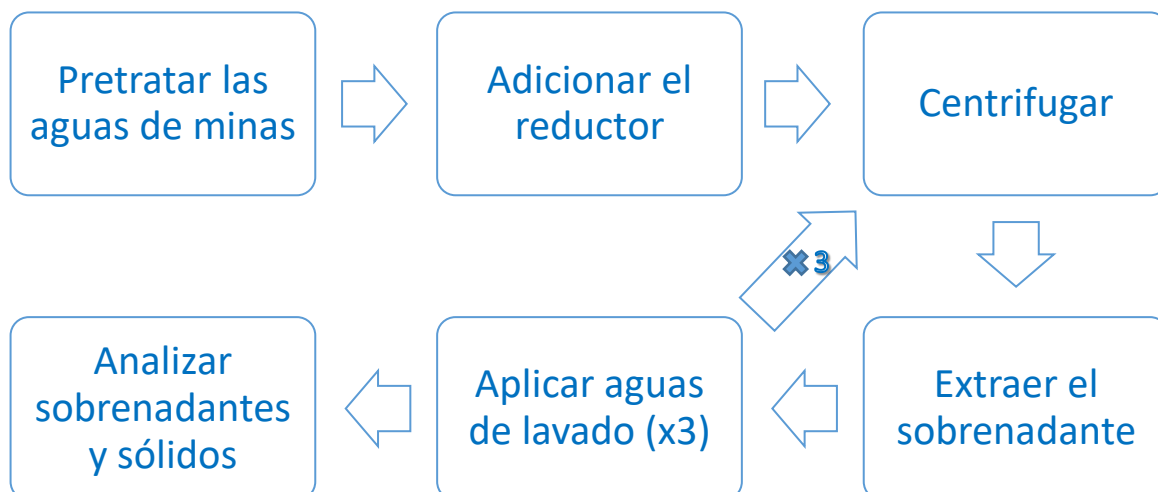


Figura 8. Diagrama de flujo general del proyecto experimental.

En primer lugar se le aplicó un tratamiento para eliminar la mayor cantidad de Fe y Al posible de las aguas ácidas de mina siguiendo el protocolo de un trabajo anterior [31] y se guardaron muestras en cada punto para su posterior análisis y uso. A continuación, siguiendo de forma general procedimientos de trabajos anteriores [1], [32] se realizó la adición de los agentes reductores a las diferentes muestras seguido de la centrifugación de las mismas y la extracción de los sobrenadantes para su posterior análisis. A los precipitados resultantes, se les realizaron tres aguas de lavado para las cuales se repitió la centrifugación y la extracción del sobrenadante. Los sólidos y muestras obtenidas se guardaron para su posterior análisis.

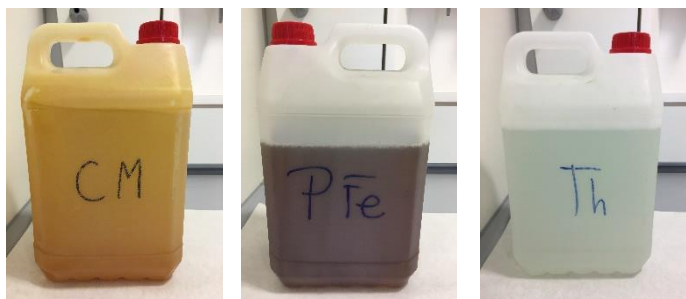


Figura 9. Aguas ácidas de mina utilizadas.

4.1. Tratamiento de las aguas de mina para la eliminación de Fe y Al

4.1.1. Reactivos, disoluciones, material e instrumentación

Los reactivos y disoluciones necesarias son:

- Aguas ácidas de mina (CM, PFe y Th)
- H_2O_2 30% Panreac
- NaOH sólido Panreac
- Disolución de NaOH 1 M y 10 M
- HNO_3 69% Panreac
- Agua Mili-Q

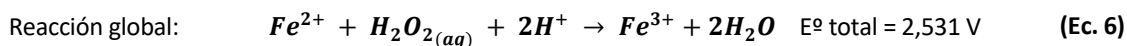
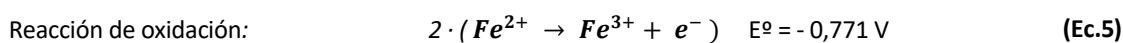
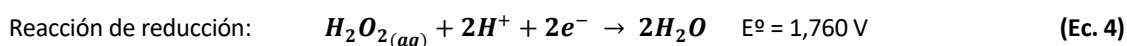
Los materiales e instrumentación necesarios son:

- Vaso de precipitados de 100 mL
- Agitador magnético
- Matraz Kitasato
- Embudo Büchner y papel de filtro Whatman No.1
- Papel Parafilm
- Micropipetas de 20-200 μm y 100-1000 μm Vitlab
- pH-metro
- Electrodo redox Orion 900200 Ag/AgCl
- Electrodo combinado de pH
- Filtros de 0,2 μm Agilent
- Jeringas de 10 mL Norm-Ject

4.1.2. Procedimiento experimental

Se tomaron muestras de 100 mL de aguas de CM, PFe y Th.

Las aguas de PFe contienen una gran cantidad de Fe, tanto en forma de Fe^{2+} como en forma de Fe^{3+} . Para conseguir que precipite, es necesario oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} , por lo cual se llevó a cabo la adición de 12 mL de H_2O_2 30% [31] a esta agua en agitación; puede verse la reacción global en la ecuación 6. Se espera que metales con un potencial de reducción entre los valores de las ecuaciones 4 y 5, es decir, antes que el Fe habrá compuestos que se oxiden antes ya que presentarán una espontaneidad mayor (ver apartado 3.4); siguiendo el Anexo I estos compuestos serían V^{2+} , V^{3+} , Cu^+ y SO_4^{2-} .



Se esperó 2h antes de continuar para que la reacción fuese completa.

Este proceso no se utiliza en las aguas de CM y Th [31].

Las aguas de PFe y Th son las que tienen un pH más bajo como se puede observar en la Tabla 2; por ello, para la precipitación del Fe y el Al de estas muestras se ha utilizado NaOH 10 M. En cambio, para el agua de CM se utilizó NaOH 1M porque partía de un pH más moderado. Se prepararon 5 mL de NaOH 1 M y 25 mL de NaOH 10 M (ver Anexo X).

La precipitación del Fe y el Al [31] del modo que se detalla en las ecuaciones 7 y 8 respectivamente escritas a continuación:



Estas precipitaciones se favorecen a un pH de 3,5 ~ 3,8 para el Fe [33] y de pH 5 ~ 5,5 para el Al [34].

Para llevar el agua de CM a pH 3,5 se adicionaron 800 µL de NaOH 1M y para Th 8,65 mL de NaOH 10 M, agitando constantemente. Para PFe se llevó primero a un pH de 2,5 añadiendo 10 mL de NaOH 10 M como paso previo para que el Fe precipitara de una forma más escalonada al tener tanta concentración de este metal. Tras dejar reposar un mínimo de 5 h, previo tapado de los vasos de precipitados con papel Parafilm, se filtran las muestras al vacío utilizando un matraz Kitasato, un embudo Büchner y papel de filtro como se muestra en la Figura 10.

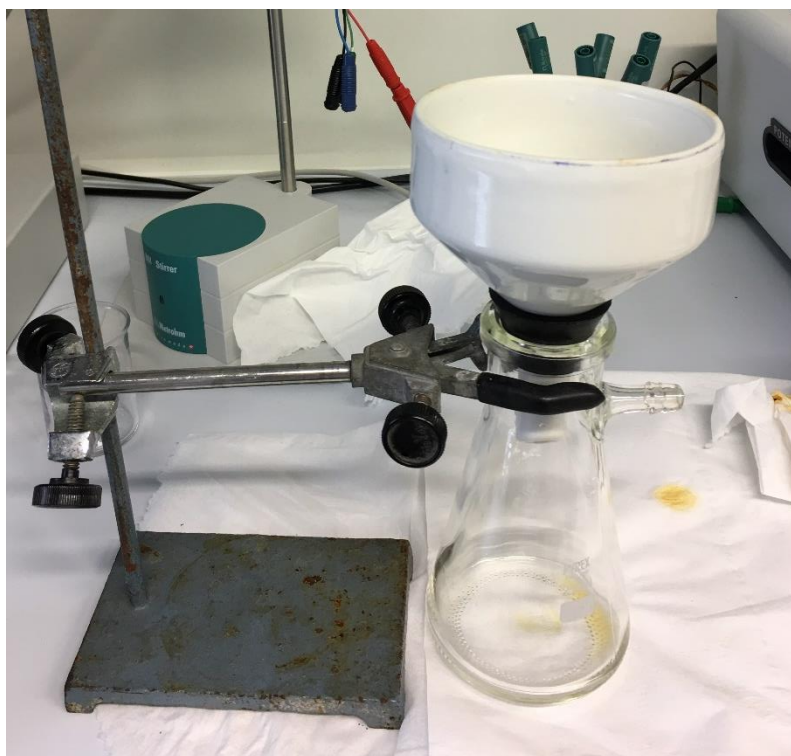


Figura 10. Matraz Kitasato y embudo Büchner para la filtración.

Una vez realizada la filtración guardamos los sólidos precipitados y 50 mL de la disolución resultante para posteriores análisis. El resto de disolución lo utilizamos para continuar con la precipitación del Al, pero en caso de las muestras de PFe, se guardan 20 mL en lugar de 50 mL para analizar. Para llevar el agua de PFe de pH 2,5 a pH 3,5 se añadieron 2,90 mL de NaOH 10 M; guardamos el sólido y 30 mL de la disolución obtenida.

Para llevar las disoluciones a pH 5 se sigue el proceso mencionado anteriormente, con las siguientes adiciones de NaOH: para CM se añadieron 520 μ L de NaOH 1 M y para PFe y Th 400 μ L y 50 μ L de NaOH 10 M. En este caso, también se guardan los sólidos y disoluciones obtenidas. En la Figura 11 se pueden ver las disoluciones guardadas para posteriores análisis y usos. La disolución de PFe a pH 2,5 no ha sido utilizada para los experimentos siguientes, simplemente era un paso intermedio, pero sí se analizó por ICP (Anexo II).

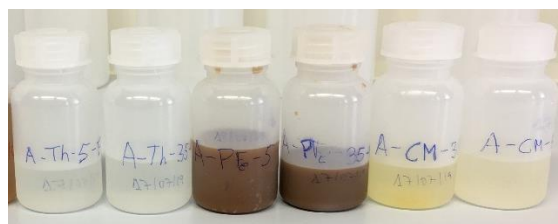


Figura 11. Frascos con las disoluciones obtenidas tras la eliminación de Fe y Al.

Se puede apreciar que las muestras obtenidas mantienen los colores propios de cada agua inicial siendo amarillo para las de CM, marrón para las de PFe e incoloro para las de Th. Después de cada eliminación de metal el color va bajando de intensidad. La Tabla 3 y la Tabla 4 muestran esquemáticamente los pasos seguidos, así como los volúmenes de NaOH y valores de pH y potencial redox para cada parte del proceso.

Tabla 3. Datos experimentales del proceso de eliminación de Fe y Al para las aguas de CM y Th.

	CM		Th	
Agua original	pH	2,79	pH	0,20
	Potencial redox	613,90 mV	Potencial redox	666,30 mV
Precipitación Fe	V_{NaOH} (1M)	800,00 µL	V_{NaOH} (10M)	8,65 mL
	pH	3,63	pH	3,91
	Potencial redox	529,70 mV	Potencial redox	468,10 mV
Filtración tras toda la noche en reposo				
Precipitación Al	V_{NaOH} (1M)	520,00 µL	V_{NaOH} (10M)	50,00 µL
	pH	5,08	pH	5,41
	Potencial redox	384,80 mV	Potencial redox	376,80 mV
Filtración tras 5h en reposo				

Tabla 4. Datos experimentales del proceso de eliminación de Fe y Al para el agua de PFe.

	PFe	
Agua original	pH	1,12
	Potencial redox	536,00 mV
Oxidación del Fe	V_{H2O2} (30%)	12,00 mL
	pH	1,08
	Potencial redox	536,00 mV
	pH (2h)	0,96
	Potencial redox (2h)	653,40 mV
Precipitación 1 Fe	V_{NaOH} (10M)	10,00 mL
	pH	2,46
	Potencial redox	620,70 mV
Filtración tras 5h en reposo		
Precipitación 2 Fe	V_{NaOH} (10M)	2,90 mL
	pH	3,68
	Potencial redox	472,50 mV
Filtración tras toda la noche en reposo		
Precipitación Al	V_{NaOH} (10M)	400,00 µL
	pH	5,37
	Potencial redox	340,80 mV
Filtración tras 5h en reposo		

4.1.3. Análisis y discusión de resultados en el tratamiento para la eliminación de Fe y Al

Las muestras se analizaron por ICP-OES. Antes se filtraron las muestras con filtros Agilent de 0,2 µm usando una jeringa de 10 mL Norm-Ject para tener 10 mL de cada una en diferentes tubos de ensayo. En el caso de muestras que podían tener una concentración demasiado elevada para que el instrumental de ICP diera un resultado válido, se diluyeron las muestras con un factor de dilución de 1:100 y se acidificaron al 2% con HNO₃ (ver procedimiento de dilución y acidificación de muestras en el Anexo XI). En concreto, se hicieron diluciones de las muestras de PFe a pH 2,5 y 3,5 debido a la elevada concentración de Fe y Al que tenían estas aguas.

Los datos obtenidos mediante ICP-OES son los expuestos en la Tabla 16 del Anexo II. En la Figura 12 se muestran los porcentajes de eliminación del Fe y Al para cada muestra respecto a la concentración inicial. Los porcentajes de eliminación de los metales se han obtenido como muestra la ecuación 9 a continuación:

$$\frac{\text{Concentración inicial en el agua de mina} - \text{Concentración obtenida por ICP}}{\text{Concentración inicial en el agua de mina}} \times 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

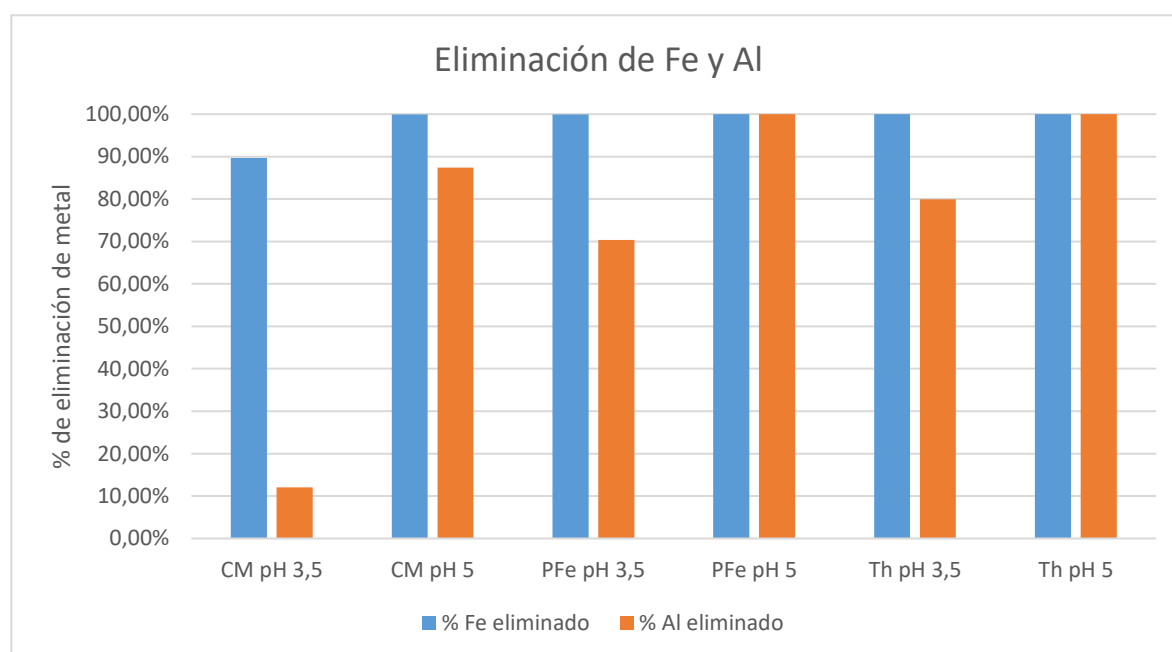


Figura 12. Porcentajes de eliminación del Fe y el Al para cada pH respecto a sus aguas ácidas de mina.

Podemos observar que la eliminación de Fe es muy buena para todas las aguas, siendo el peor caso las aguas de CM en las que a pH 3,5 se ha eliminado un 89,68% de metal, siendo un valor bastante razonable, pero a tener en cuenta en posteriores análisis. A pH 5 no se llega a la eliminación total de Al, siendo esta del 87,43%. En las aguas de PFe y Th a pH 3,5 se observa una eliminación elevada de Al.

4.2. Síntesis química

4.2.1. Reactivos, disoluciones, material e instrumentación

Los reactivos y disoluciones necesarias son:

- Aguas ácidas de mina (CM, PFe y Th)
- Muestras obtenidas en el apartado 4.1.2
- NaBH_4 96% sólido Panreac
- Disolución de NaBH_4 10 mM
- Citrato trisódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 99% sólido Panreac
- Disolución de citrato trisódico 25 mM
- HNO_3 69% Panreac

Los materiales e instrumentación necesarios son:

- Tubos para centrífuga de 45 mL Deltalab
- Agitador rotatorio Intelli-Mixer
- Micropipetas de 20-200 μm y 100-1000 μm Vitlab
- Pipetas Pasteur Brand
- pH-metro
- Centrifugadora CENTRONIC – BLT
- Baño de ultrasonidos Selecta
- Mortero
- Tamiz

4.2.2. Procedimiento experimental

Se utilizaron como guía los procedimientos descritos en anteriores trabajos [2], [32].

Se añadieron 7,5 mL de cada agua de mina y de cada disolución (muestras obtenidas del apartado 4.1.2) que se muestran en la Figura 11 junto con 10 mL de NaBH_4 10 mM y de cada agua de mina en un tubo para centrífuga respectivamente. Se dejó reaccionar durante 1 h en un agitador rotatorio para obtener las muestras que se ven en la Figura 13 con las referencias que se exponen en la Tabla 5. Se prepararon 100 mL de NaBH_4 10 mM (ver Anexo X).

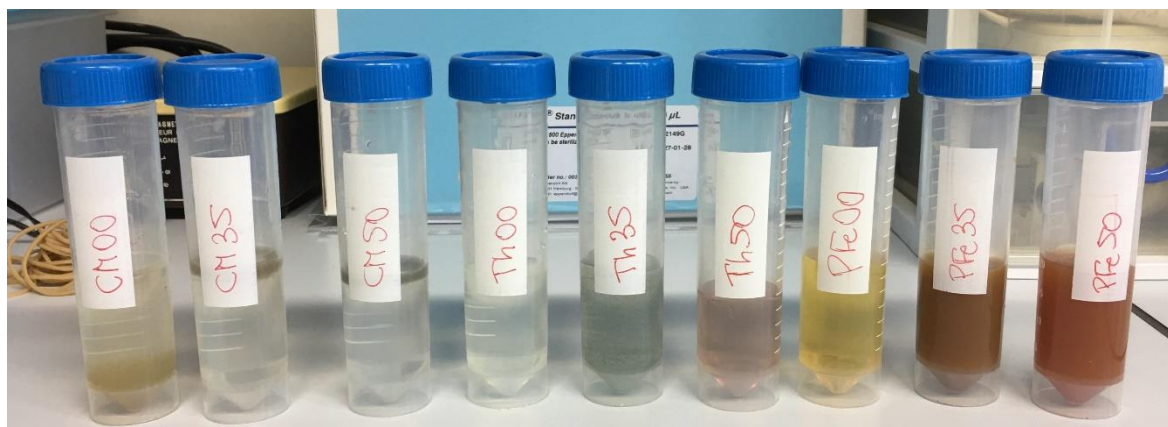


Figura 13. Muestras con NaBH_4 .

Tabla 5. Referencias utilizadas para las muestras con NaBH_4 .

pH \ Agua	CM con NaBH_4	PFe con NaBH_4	Th con NaBH_4
Original	CM00	PFe00	Th00
3,5	CM35	PFe35	Th35
5	CM50	PFe50	Th50

Se observa en las muestras de CM y Th00 una clara separación de fases y un sobrenadante incoloro antes de la centrifugación. En las demás muestras en cambio, se aprecia una mezcla más homogénea. PFe35 y PFe50 mantienen el color marrón característico del agua de mina de PFe y destaca el color amarillo de PFe00, el azulado-verdoso de Th35 y el rosado de Th50.

A continuación, se centrifugaron las muestras en una centrifugadora CENTRONIC – BLT (Figura 14) a 4000 rpm durante 30 minutos equilibrando la carga en el rotor. De esta manera, nos queda el precipitado en la parte inferior del tubo para centrifuga y podremos extraer el sobrenadante. Este proceso debe hacerse con una pipeta Pasteur con mucho cuidado de no tocar el precipitado. No hay que filtrar el sobrenadante obtenido, pues nos interesa saber si hay nanopartículas en disolución.

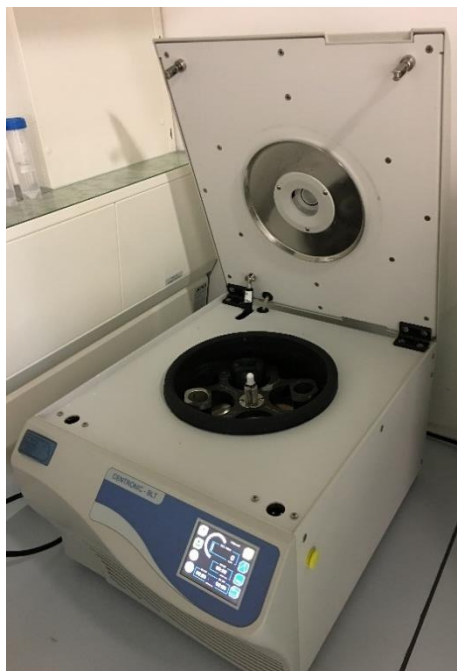


Figura 14. Centrifugadora CENTRONIC - BLT.

Durante el proceso se midió el pH de las muestras antes de añadir NaBH_4 , justo después de añadirlo y tras centrifugar como se muestra en la Tabla 6. El NaBH_4 presentaba inicialmente un pH de 9,94.

Tabla 6. pH de las muestras antes de añadir NaBH_4 , justo después de añadirlo y tras centrifugar.

	pH muestra	pH muestra + NaBH_4	pH tras centrifugar
CM00	2,76	9,10	9,20
CM35	3,38	9,18	9,31
CM50	4,44	9,42	9,64
PFe00	1,17	1,53	1,75
PFe35	3,31	7,31	7,52
PFe50	5,24	9,79	9,87
Th00	0,53	1,13	1,21
Th35	3,80	9,80	9,91
Th50	5,28	9,66	9,84

Las muestras con mayor concentración de metales antes de la adición del reductor como son PFe00 y Th00 (ver Tabla 1 y Anexo II) mantienen unos valores de pH cercanos a los que tenían originalmente. Sin embargo, los que presentaban una menor concentración de los elementos, se acercan más al valor propio del NaBH_4 . Se podría considerar que en los valores de pH cercanos a los del reductor se ha

reducido una mayor cantidad de elementos, contrariamente a las que presentan un valor próximo al que tenían inicialmente sus disoluciones o aguas de mina.

Al precipitado que nos quedó se le aplicó un tratamiento de ultrasonidos (Figura 15) durante 5 minutos para que este pudiera disolverse en las posteriores aguas de lavado. Seguidamente, se centrifugó y se extrajo el sobrenadante. Repetimos este proceso tres veces. A las aguas de lavado se les ha dado un nombre equivalente al de la Tabla 5 seguido del término “aguas” más el número de agua de lavado al que pertenecen (ver Anexo III). A las muestras PFe00, Th00 y Th50aguas1 no se les realizó lavado debido a que no había precipitado.



Figura 15. Tratamiento de ultrasonidos para los precipitados.

Tras las terceras aguas de lavado, se dejó secar el precipitado resultante al aire libre, para luego tomar una muestra del sólido y ser analizada, tal como se puede ver en la Figura 16. En algunos casos se obtuvo una cantidad insuficiente de sólido para analizarlo mediante la técnica de EDX (apartado 4.2.3.4).

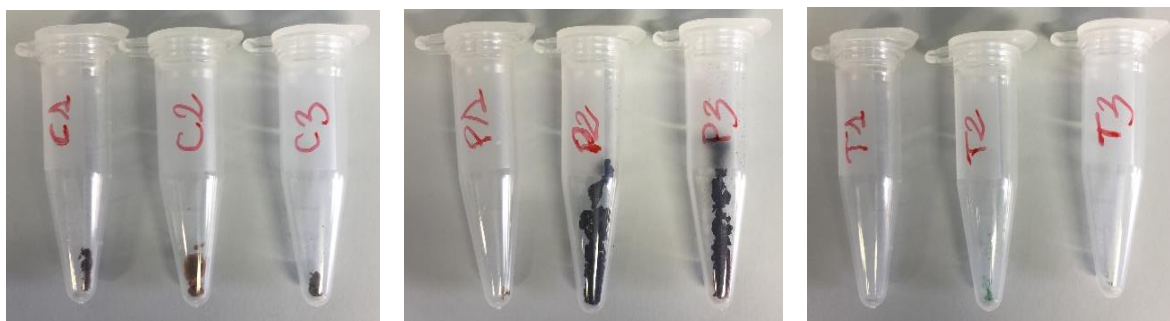


Figura 16. Sólidos obtenidos de las muestras con NaBH_4 .

Tabla 7. Referencias utilizadas para los sólidos de las muestras con NaBH₄.

Muestra	Nombre del Sólido
CM00	C1
CM35	C2
CM50	C3
PFe00	P1
PFe35	P2
PFe50	P3
Th00	T1
Th35	T2
Th50	T3

4.2.2.1. Preparación de muestras para el análisis de la síntesis química

De las muestras obtenidas de los sobrenadantes se separaron tres submuestras para ser analizadas mediante distintas técnicas: por ICP (apartado 4.2.3.1), espectrometría UV-Vis (apartado 4.2.3.2) y Microscopio Electrónico de Transmisión con unidad de Barrido (STEM) y EDX (apartado 4.2.3.3).

Para el análisis por ICP, las muestras se diluyeron y acidificaron de la forma que se explica en el Anexo XI.

Las muestras para el análisis en STEM se prepararon utilizando soportes de Cu 400 mesh de Ted Pella, Inc. Para PFe00 y Th00 se utilizaron soportes de Au porque eran muestras en las que nos interesaba ver si se podía detectar Cu porque, en comparación con CM, eran muestras que tenían mayor concentración de este metal. Se añadieron 5-6 gotas de sobrenadante con ayuda de una pipeta Pasteur al soporte, dejando secar entre cada gota. Se analizaron las muestras con reductor (no las aguas de lavado) y a las cuales se les añadió, recién guardadas en sus correspondientes frascos, 500 µL de citrato trisódico 25 mM (ver ecuación 13 en Anexo X) que sirve como estabilizante para evitar aglomeraciones y mejorar el visionado en STEM [4], [32]. Cabe destacar que la adición de citrato se hizo a las muestras de PFe y Th tras analizar las primeras muestras (CM) y observar aglomeraciones.

Para la espectrometría UV-Vis se realizaron diluciones de 10 µL de muestra en 1,25 mL de agua Mili-Q para las muestras que presentaban un valor de absorbancia superior a 1,6.

Los precipitados obtenidos de las diferentes muestras (Figura 16) fueron molidos y posteriormente tamizados con el mortero y tamiz (Figura 35) resultando en un polvo muy fino (Figura 36) antes de ser analizadas por Difracción de Rayos X (XRD) (apartado 4.2.3.4).

4.2.2.2. Equipos utilizados para el análisis de las muestras

Para el análisis por ICP se utilizaron los equipos mostrados en la Figura 17 y 18.

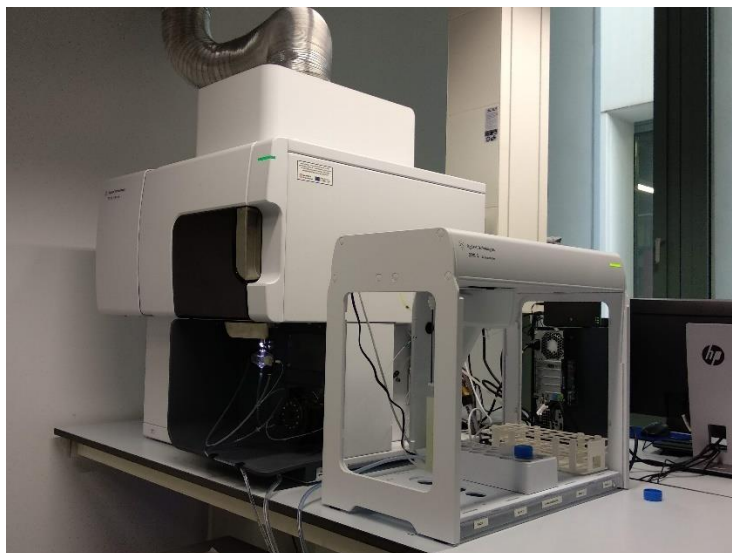


Figura 17. Equipo 5100 ICP-OES Agilent. (Fuente: [35])



Figura 18. Equipo 7800 ICP-MS Agilent. (Fuente: [35])

La caracterización de las diferentes muestras mediante la técnica de espectrometría UV-Visible, fue realizada utilizando un espectrofotómetro UV-Visible Ocean Optics Flame S [3].

En el análisis por STEM se utilizó el equipo mostrado en la Figura 19.

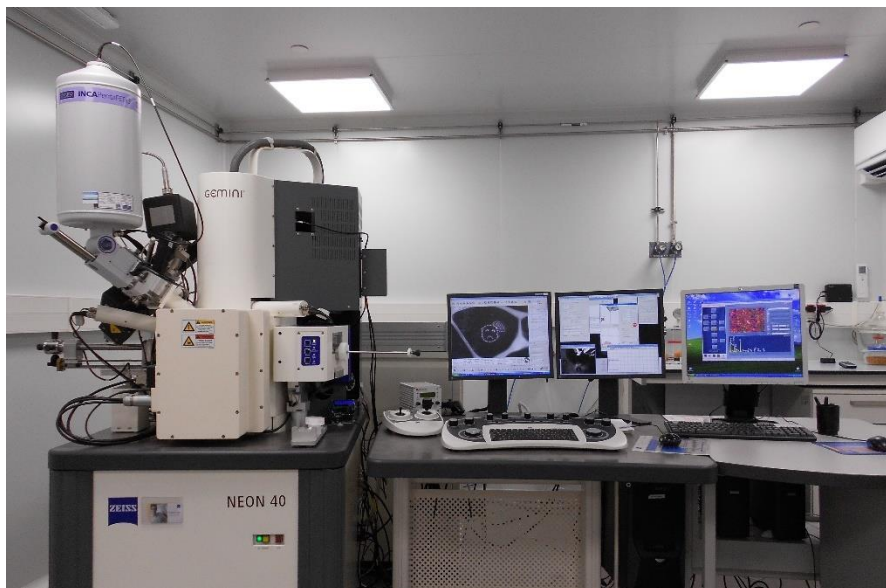


Figura 19. Equipo Neon40 Crossbeam™ workstation. (Fuente: [35])

Para analizar los sólidos mediante XRD se utilizó un equipo como el que se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Equipo D8 Advance. (Fuente: [35])

4.2.3. Análisis y discusión de los resultados en la síntesis química

4.2.3.1. Estudio mediante ICP-OES e ICP-MS

Antes de analizar las muestras se diluyeron y acidificaron según que se explican en el apartado 4.1.3. Se analizaron las concentraciones de Fe y Al para seguir su evolución en función del pH y cómo este se ve afectado después de la adición de NaBH_4 . También se analizaron otros metales que se consideraron interesantes para el trabajo.

Las referencias utilizadas son las mencionadas en la Tabla 5 y la Tabla 8, que se muestra a continuación.

Tabla 8. Referencias utilizadas en ICP para las muestras sin reductor.

pH \ Agua	CM sin reductor	PFe sin reductor	Th sin reductor
Original	CM real	PFe real	Th real
3,5	CM pH 3,5	PFe pH 3,5	Th pH 3,5
5	CM pH 5	PFe pH 5	Th pH 5

Los elementos que se consideraron de interés para analizar fueron el Fe, Al, Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn. De manera general, Fe, Al, Mn, Co, Cu y Zn son los metales mayoritarios en las aguas reales y se optó por estudiar su evolución en las diferentes muestras.

En la Figura 21 se muestra un gráfico de barras comparando las concentraciones de los metales analizados para cada muestra de CM, antes de las aguas de lavado, las cuales se pueden ver en el Anexo IV junto a los valores exactos de las muestras.

El agua de CM es la que posee mayor concentración en Ca y Zn de las tres que se estudian. Viendo la evolución de las muestras sin reductor, de forma general, los metales no precipitan en gran cantidad al pasar del pH original a pH 3,5, aunque cabe destacar que es el agua en la que menor diferencia de valores hay entre su pH original y 3,5 (ver Tabla 6) bajando las concentraciones de metales entre un 11 y 17%, a excepción del Zn que lo hace en un 22%.

Al pasar de pH 3,5 a pH 5, se observa que las concentraciones de metales bajan entre un 5 y 9% manteniéndose muy moderadas, a excepción del Cu que decae un 35%.

Al añadir NaBH_4 en las diferentes muestras a distintos pH, obtenemos unos valores de concentración muy similares entre sí con reducciones de concentración de prácticamente el 100% salvo para el Ca y Mg cuyas concentraciones se redujeron de media en cada caso en un 40 y 60% respectivamente. Si miramos los pH de las muestras (Tabla 6) vemos que tienen un pH similar. Ello, junto a lo comentado anteriormente, hace pensar que obtenemos el mismo resultado independientemente del pH al que se le añada el reductor químico.

En la Figura 22 se muestra el gráfico de barras comparando las concentraciones de los metales analizados para cada muestra de PFe antes de las aguas de lavado las cuales se pueden ver en el Anexo IV junto a los valores exactos de las muestras.

PFe es el agua con la mayor concentración de Fe y Al en comparación a las otras aguas. También es la que tiene mayor cantidad de Mg, Mn y Co. Para las muestras sin reductor, los metales Mg, Mn, Co, Cu y Zn coprecipitan al pasar del pH original del agua a un pH de 3,5, reduciendo sus concentraciones de forma considerable en un 69%, 84%, 66%, 73% y 70%, respectivamente.

A diferencia de lo que ocurriría al variar el pH del agua de mina de pH 3,5 a pH 5, en PFe coprecipitan metales en una cantidad mayor, como Mg y Mn cuya concentración se reduce en un 40 ~ 50% cada uno, así como un 64% de Co y 86% de Zn. La concentración de Cu disminuye un 99%.

En las muestras con NaBH_4 se observa como las concentraciones disminuyen en relación a las respectivas muestras originales. En el caso de PFe00 se reducen aproximadamente un 50% las concentraciones de Fe y Al; y las de los otros metales en un 53 ~ 76%. De manera similar sucede con PFe35, con disminuciones del orden de 50% en cada metal analizado, salvo el Al y Cu que se reducen en un 99%. En PFe50 la concentración de metales se redujo en prácticamente un 100%. En este caso cada muestra con reductor tenía un pH distinto (Tabla 6), con concentraciones distintas de metales, por lo que podemos considerar que en esta agua sí importa a qué pH adicionar el NaBH_4 . Hay casos en los que la concentración de metal en la muestra con reductor es superior a la de sin él, pero se pueden considerar como un valor similar porque, a medida que la concentración del analito va disminuyendo, junto con diluciones y otros procesos de precipitación, hacen que los equipos de ICP pierdan sensibilidad a concentraciones bajas y por ello se considera que la variación de concentración entre ambas muestras es en realidad 0. Lo vemos en el caso de PFe pH 3,5 con PFe35 en el Fe y PFe pH 5 con

PFe50 en el Al, que las muestras con reductor tienen, supuestamente, entre 1 y 5 mg/L más que sus análogas sin reductor.

En la Figura 23 se muestra el gráfico de barras comparando las concentraciones de los metales analizados para cada muestra de Th antes de las aguas de lavado (Anexo IV) junto a las concentraciones de metales exactas de las muestras.

El agua de Th es la que mayor concentración de Cu tiene. Referente al seguimiento de las muestras sin reductor, vemos entre Th real y Th pH 3,5 que, al elevar el pH, la concentración de los metales disminuye en un 50% para cada uno.

Al variar el pH de 3,5 a 5 vemos que precipitó prácticamente el 100% de Co, Cu y Zn y, en cambio, un 28% de Mg, quedando la concentración de Ca constante.

Al adicionar NaBH_4 a Th real (Th00) se redujeron las concentraciones de metales entre un 66 ~ 75%, excepto para el Fe que sólo se redujo en un 13%. En el caso de Th35, disminuyeron las concentraciones de Mn, Co, Cu y Zn en un 100%, mientras que para el Mg y Ca que se redujeron en un 61 y 53% respectivamente.

Se puede observar de forma general que los metales tienden a coprecipitar con el Fe y Al, que podría deberse a un efecto de la dilución de la muestra al añadir el reductor y no de una coprecipitación o reducción de metales.

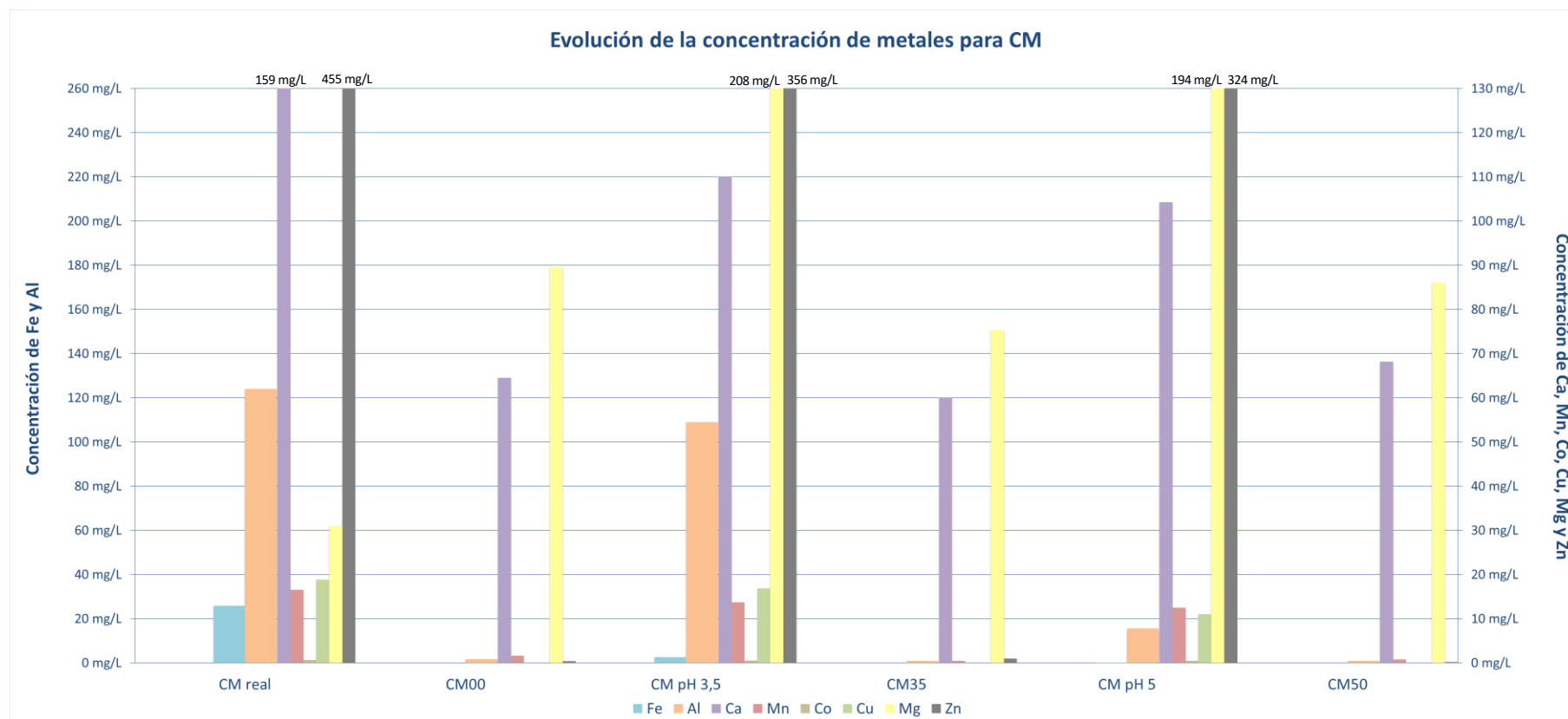


Figura 21. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de CM para la síntesis química. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.

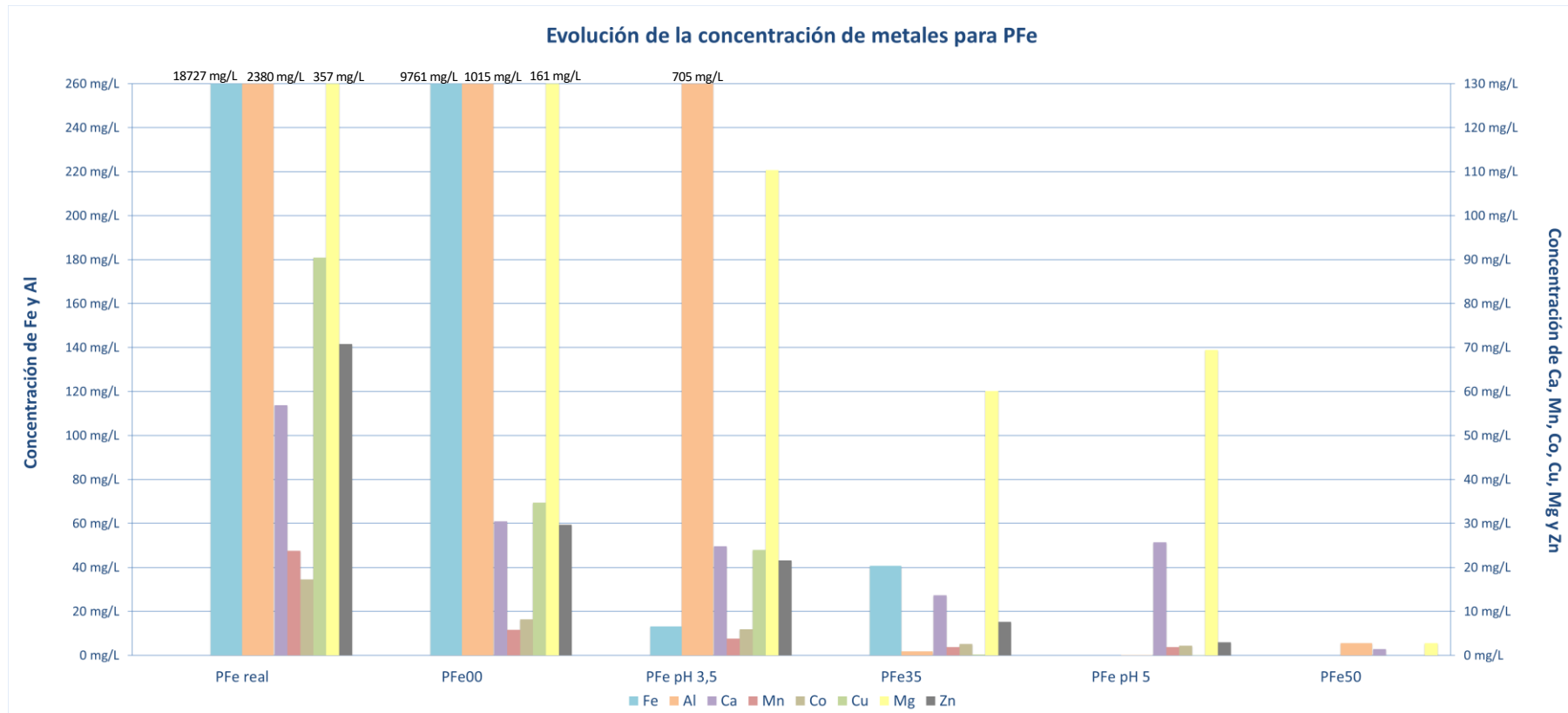


Figura 22. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de PFe para la síntesis química. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.

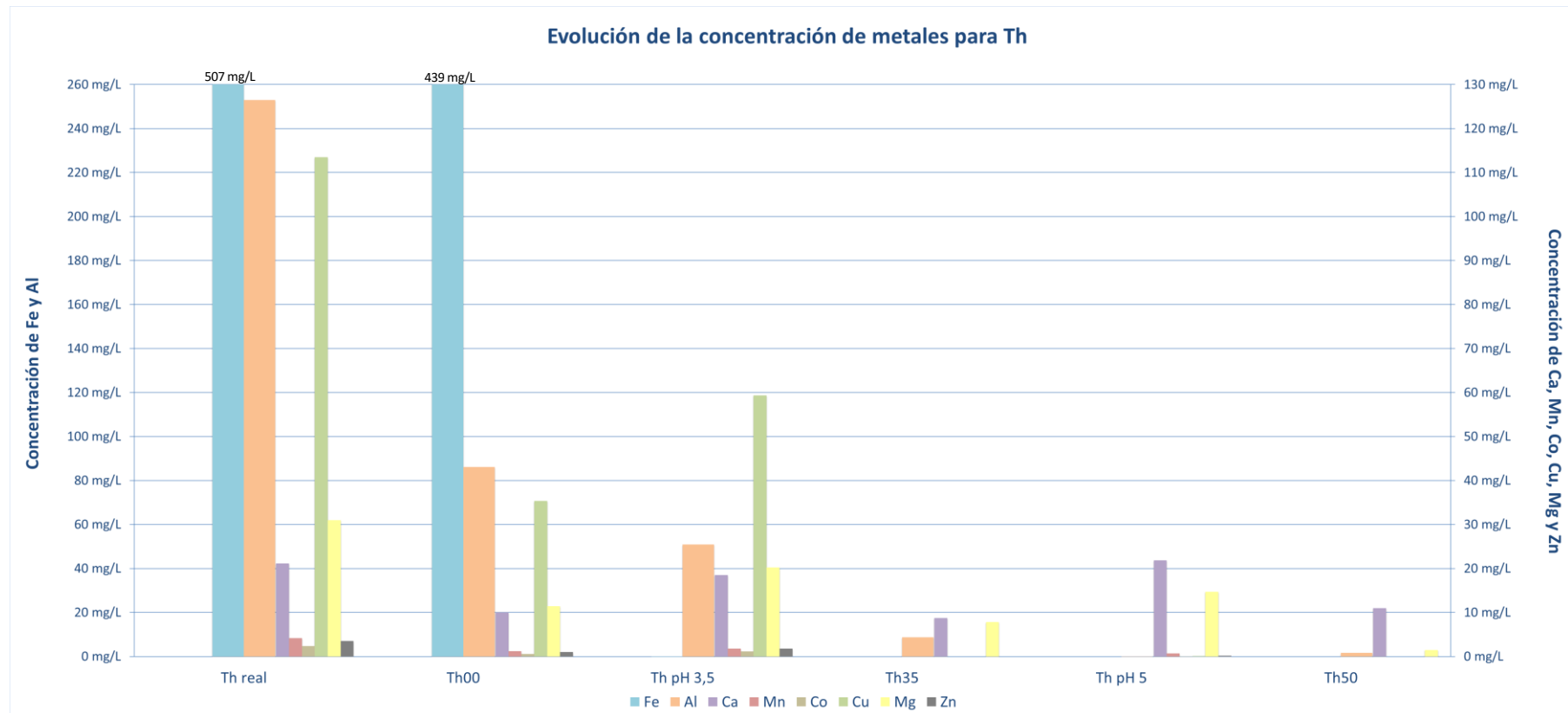


Figura 23. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de Th para la síntesis química. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.

4.2.3.2. Estudio mediante Espectrometría UV-Visible

Esta técnica se utilizó con el objetivo de conocer la presencia de NPs y las diferencias de coloración y turbidez de las muestras que había en los sobrenadantes obtenidos tras realizar el proceso de centrifugación.

A continuación, se muestran las gráficas obtenidas:

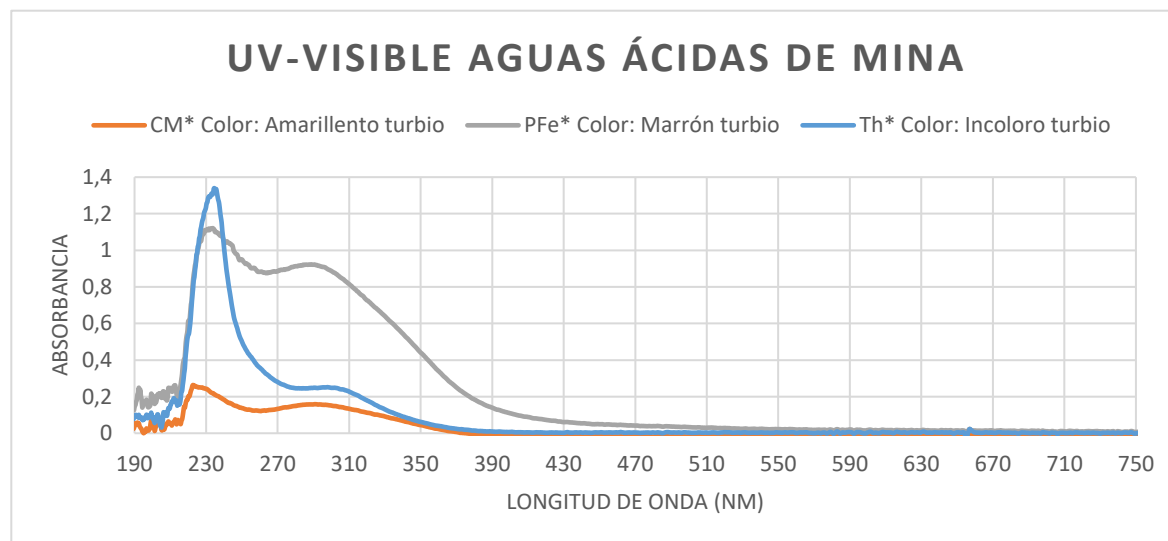


Figura 24. Espectro UV-Vis de las aguas ácidas de mina. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

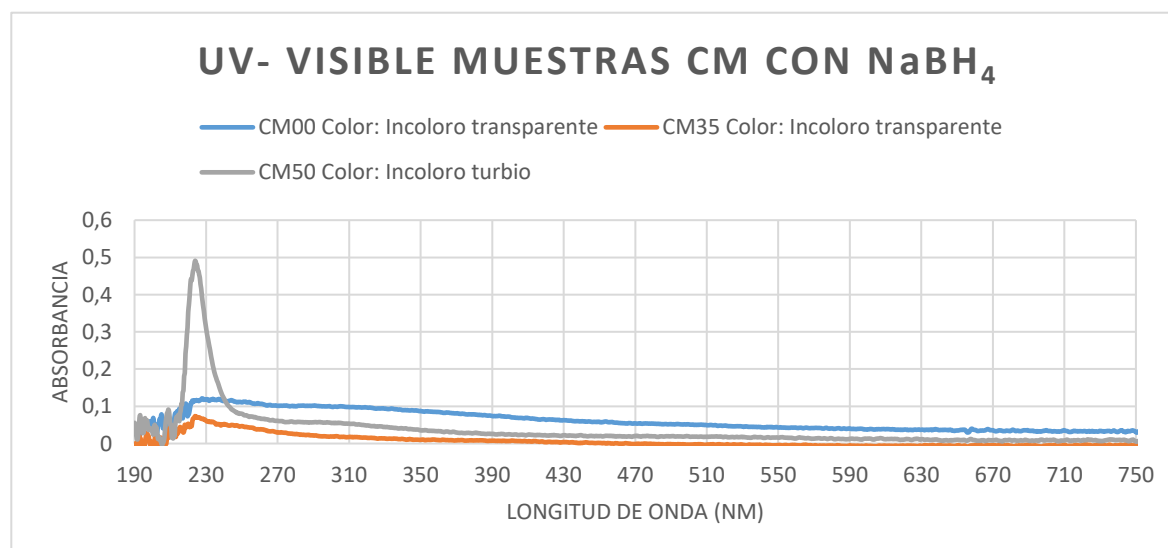


Figura 25. Espectro UV-Vis de las muestras de CM con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

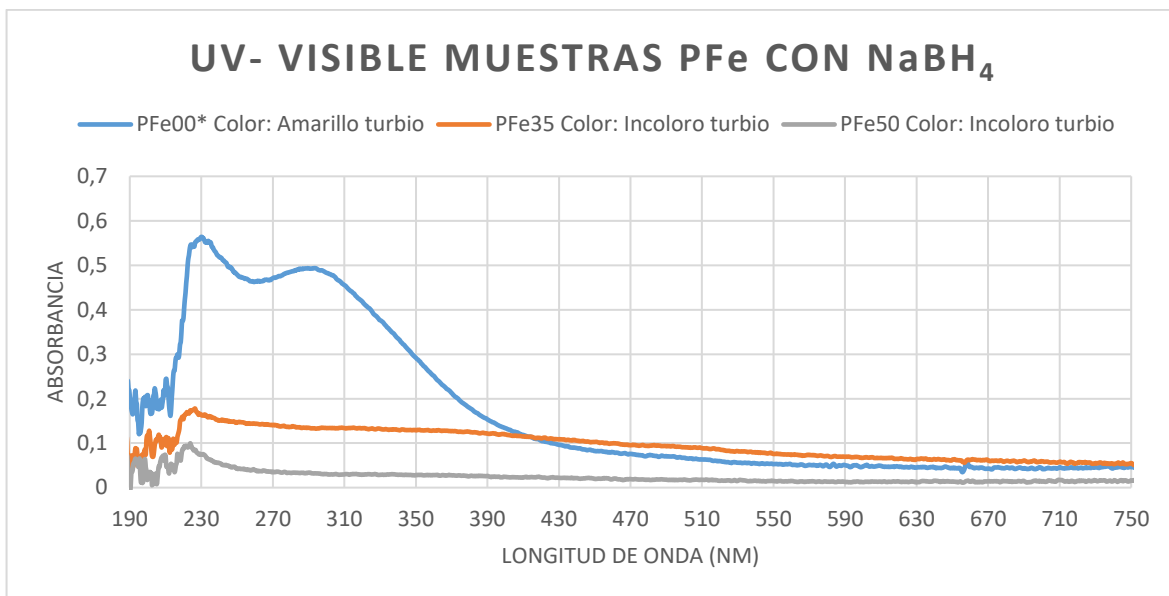


Figura 26. Espectro UV-Vis de las muestras de PFe con NaBH₄. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

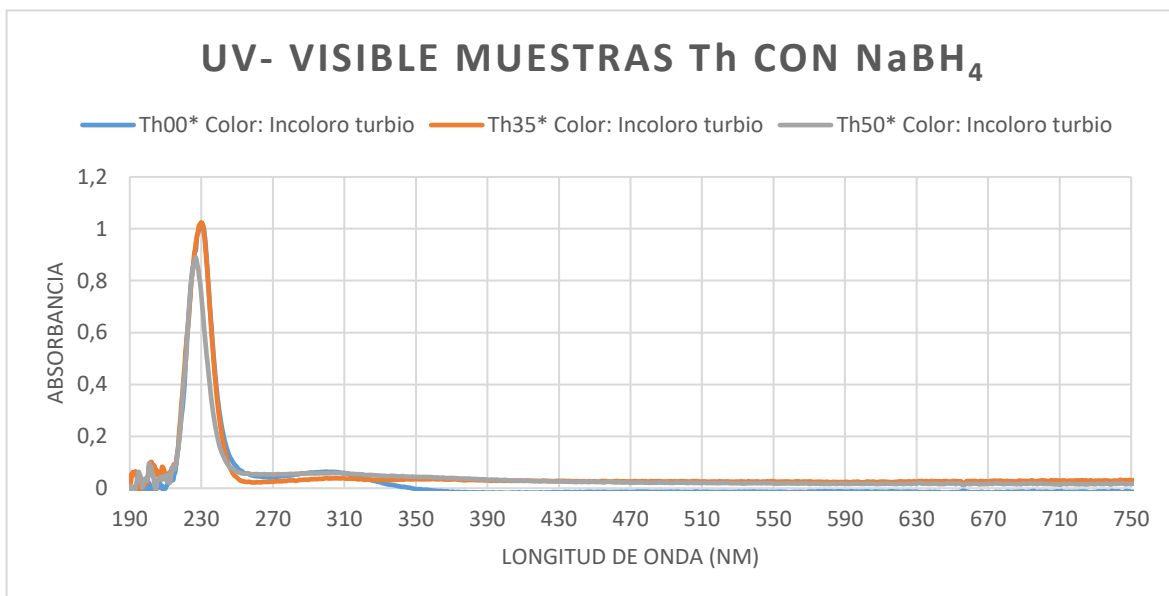


Figura 27. Espectro UV-Vis de las muestras de Th con NaBH₄. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

Las gráficas obtenidas para las aguas de lavado se muestran en el Anexo V.

En el caso de muestras que no fue posible realizar lavados (apartado 4.2.2), no se les realizó estudio mediante UV-Visible. Igualmente, se descartaron los espectros en los que la muestra no generaba ningún tipo de señal, es decir, la lectura de absorbancia era 0.

Para el caso en que las muestras tienen un valor de absorción alrededor de los 230 nm (Figura 24, 25, 26 y 27), indica la presencia de compuestos como carbohidratos, péptidos, fenoles o compuestos aromáticos [36], pero, en general, en las aguas utilizadas es más probable que el señal sea causado por los nitratos, que presentan picos de absorción entre 225 y 240 nm [37]. Esto se puede observar en las gráficas de Tharsis (Figura 24 y 27), en las cuales se presentan picos a aproximadamente 230 nm debido a la acidificación previa del agua explicada en el apartado 3.3.4.

La bibliografía menciona que señales entre 290 y 380 nm pueden ser debidas a la presencia de furanaldehídos [38], que son compuestos derivados de productos agrícolas o presente en vegetales. En el caso de la Figura 24, vemos que todas las muestras analizadas presentan un pico alrededor de 290 nm.

En ningún caso se observaron picos característicos de NPs.

4.2.3.3. Estudio mediante STEM y EDX

Esta técnica fue utilizada con la finalidad de observar la presencia de NPs en los sobrenadantes.

Mediante EDX, en los casos en los que fue posible, se analizaron los elementos presentes en las muestras.

Es importante mencionar que hay elementos que fueron detectados durante el análisis, pero que no pertenecen a la muestra ya que son propios del método de detección del microscopio electrónico; estos son: Al – debido al soporte del microscopio, Cu/Au/C – debido a los soportes donde fueron depositadas las muestras, Si – debido al equipo detector.

- Para las muestras de CM:

Se observaron en todos los casos cúmulos de Ca, además se pudieron detectar Zn, S, Mg y Mn de forma general.

En el caso de CM00 se detectó Fe y O presente en formas de “hoja” como se puede observar en la Figura 28, posiblemente óxidos de hierro.

En las demás muestras se encontraron los mismos elementos mencionados anteriormente, a excepción del Fe (Figura 29). En ningún caso se pudo observar NPs.

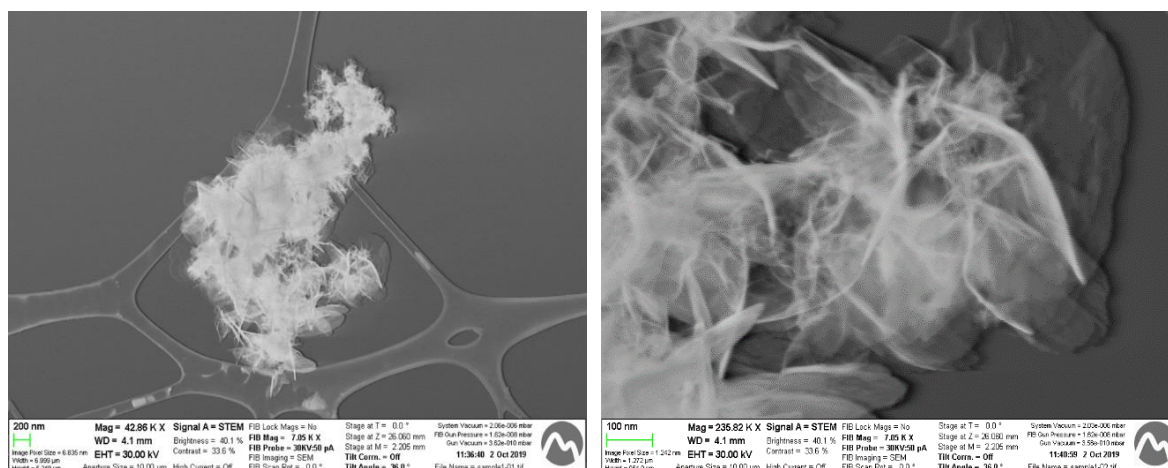


Figura 28. Imágenes de STEM de la muestra de CM00.

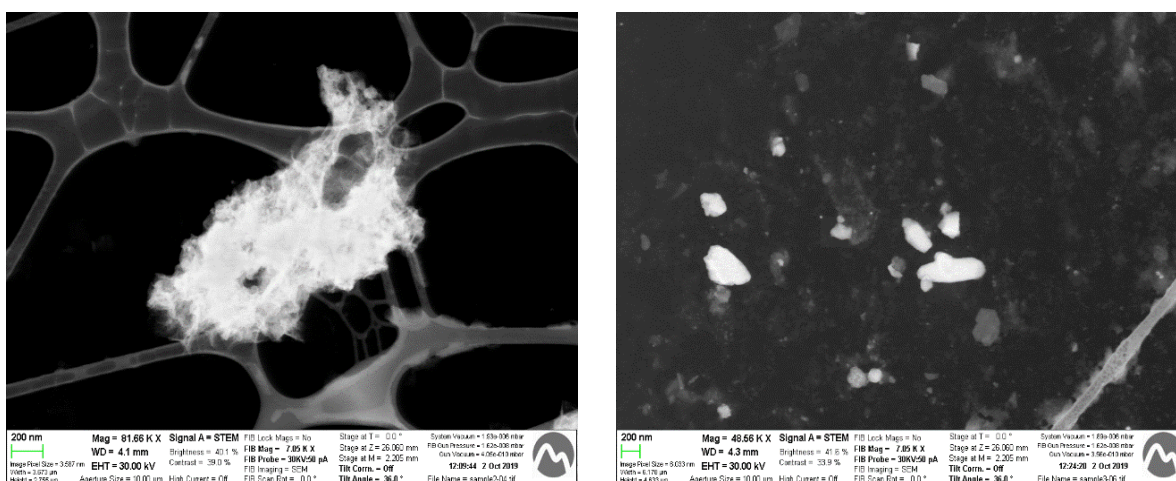


Figura 29. Imágenes de STEM de CM35 (izquierda) y CM50 (derecha).

- Para las muestras de PFe:

En PFe00 se observaron NPs (Figura 30) de entre 7 y 10 nm las cuales se pudieron medir según se muestra en la Figura 31, siendo demasiado pequeñas como para analizarlas por EDX.

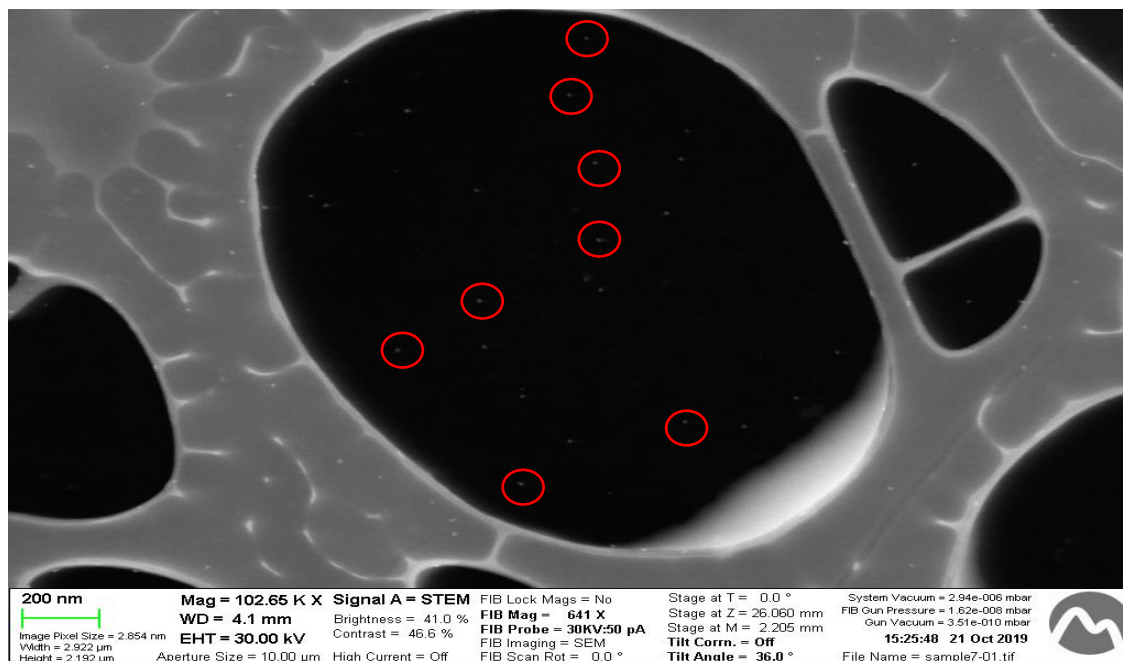


Figura 30. Imagen de STEM de PFe00 señalando en círculos rojos algunas de las NPs que se visualizan.

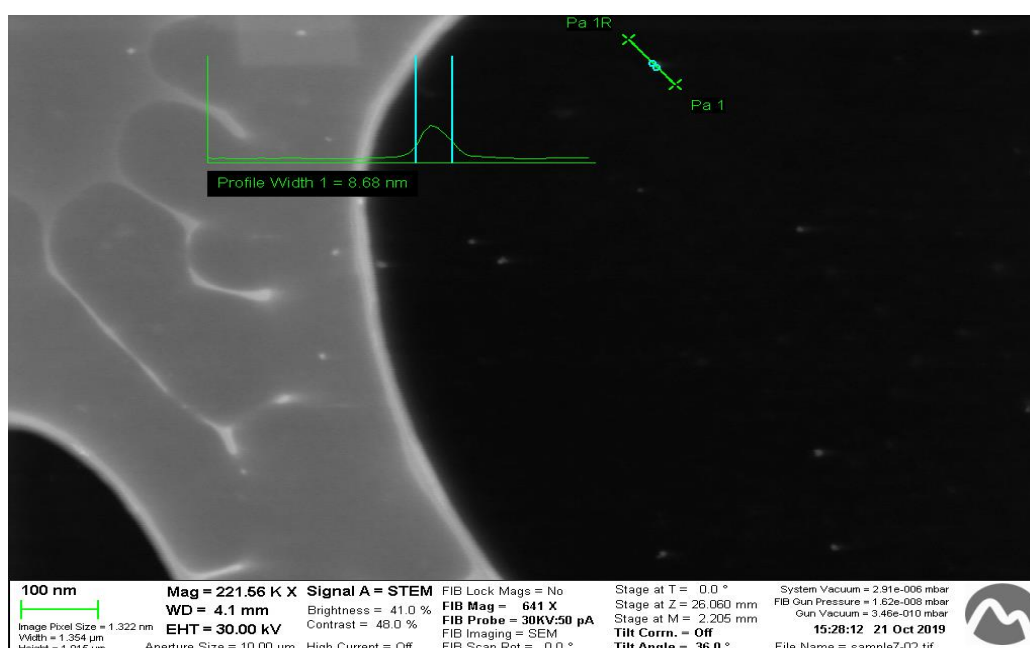


Figura 31. Imagen de STEM midiendo el tamaño de una NP de la muestra de PFe00.

Respecto a PFe35 y PFe50 (Figura 32), en la primera se detectó S, Na y O y en la segunda tan solo O. En ambas se pudieron observar aglomerados que posiblemente sean óxidos no metálicos ya que se observó cómo el haz de e^- deterioraba la muestra.

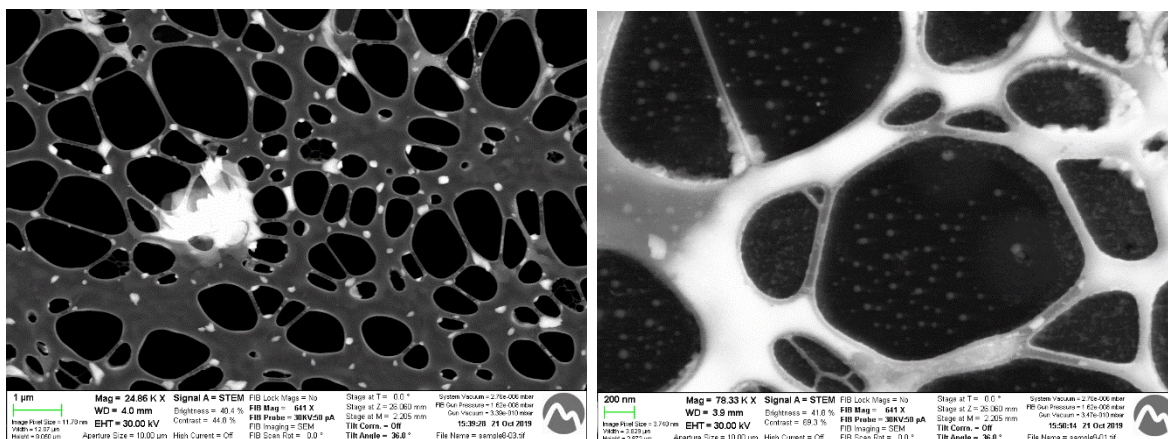


Figura 32. Imágenes de STEM de PFe35 (izquierda) y PFe50 (derecha).

- Para las muestras de Th:

En Th00 las formas cúbicas de sales de Ba que se observan en la Figura 33 tienen un tamaño aproximado de 200 nm. También se pudo detectar Ba, S, O y K. Se pudieron observar NPs, a las cuales se les pudieron medir su tamaño, oscilando entre 15 y 19 nm. Tal como ocurrió con las muestras de PFe, las nanopartículas eran demasiado pequeñas para ser analizadas por EDX.

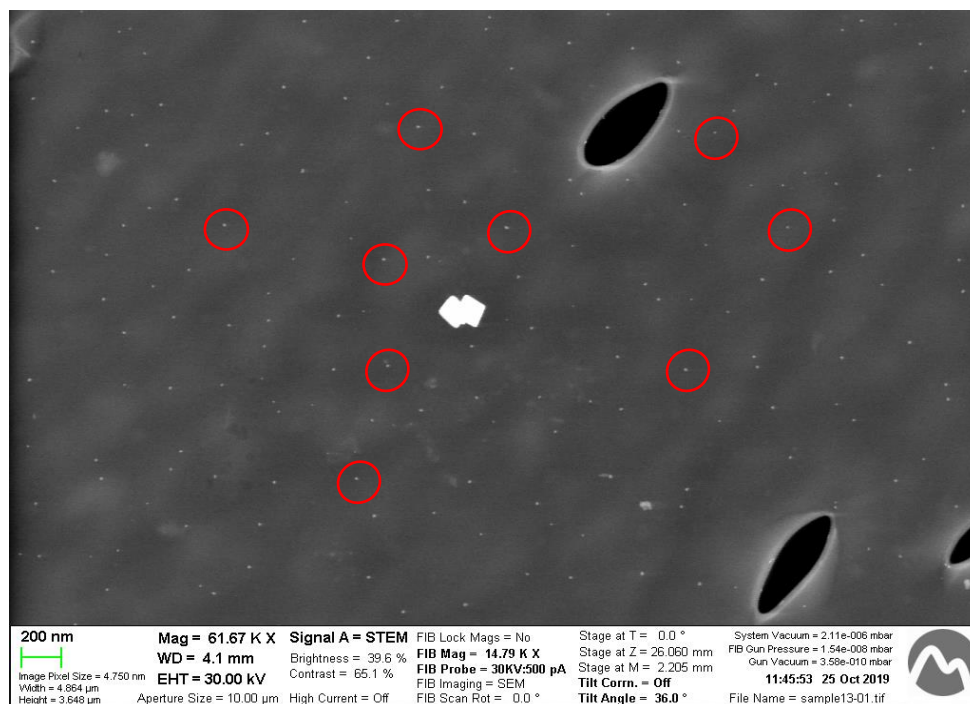


Figura 33. Imagen de STEM de la muestra de Th00 señalando en círculos rojos algunas de las NPs que se visualizan.

En relación a las muestras de Th35 y Th50, se observaron partículas muy grandes que se rompían con el haz de e^- , por lo que se consideraron sales, hecho que se confirmó al detectarse Na y O en ambos casos. Para estas muestras tampoco se pudieron observar NPs.

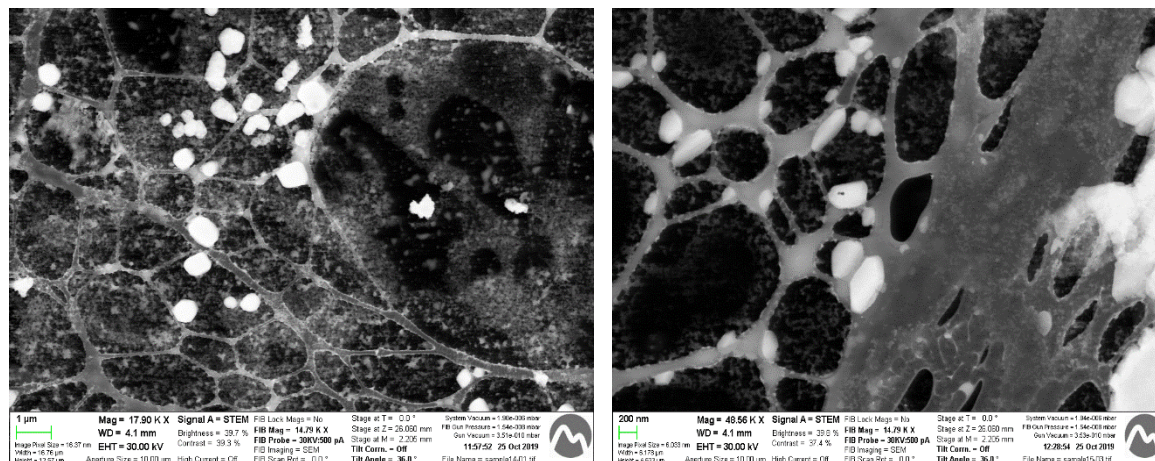


Figura 34. Imágenes de STEM de Th35 (izquierda) y Th50 (derecha).

A continuación, en la Tabla 9 se expone una comparativa de las diferentes muestras sobre si se detectaron o no NPs y, en caso afirmativo, de qué tamaño:

Tabla 9. Comparación de NPs de las muestras de síntesis química.

Muestra	Presencia de NPs	Tamaño medio de las NPs	Metal de las NPs
CM00	No	-	-
CM35	No	-	-
CM50	No	-	-
PFe00	Sí	8 nm	No se pudo analizar
PFe35	No	-	-
PFe50	No	-	-
Th00	Sí	17 nm	No se pudo analizar
Th35	No	-	-
Th50	No	-	-

4.2.3.4. Estudio de los precipitados mediante XRD

Esta técnica fue utilizada para analizar los sólidos resultantes.



Figura 35. Tamiz y mortero utilizados para la preparación de muestras para XRD.

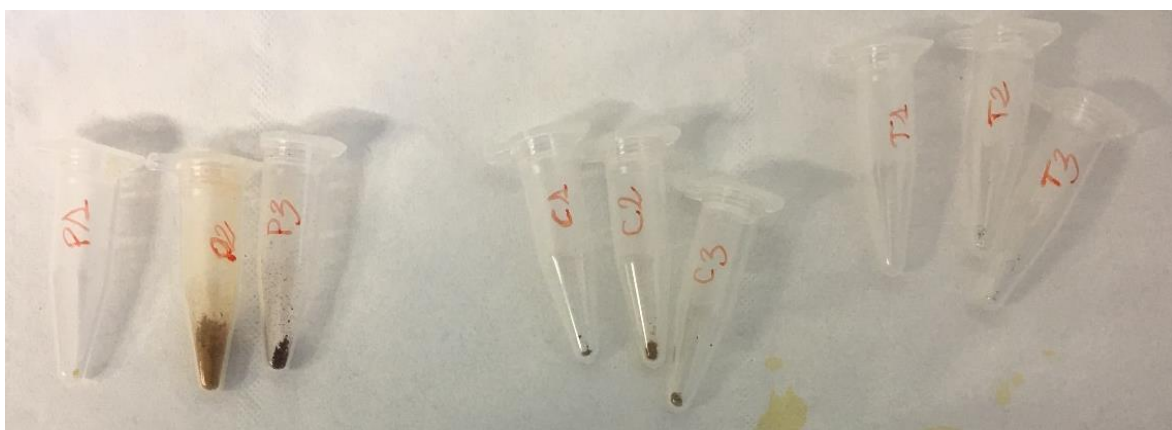


Figura 36. Sólidos obtenidos tras moler y tamizar los precipitados obtenidos de las muestras de síntesis química.

Los resultados de XRD de los sólidos obtenidos indicaron que no presentaban una estructura cristalina, con lo que no se pudo determinar qué tipo de sólido era ni si se tenían otros componentes coprecipitados. En otros casos, no hubo suficiente cantidad de sólido que permitiera realizar algún tipo de análisis mediante esta técnica.

4.3. Síntesis verde

4.3.1. Reactivos, disoluciones, material e instrumentación

Los reactivos necesarios son:

- Aguas ácidas de mina (CM, PFe y Th)
- Muestras obtenidas en el apartado 4.1.2
- Extracto de raspo de uva
- Citrato trisódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 99% sólido Panreac
- Disolución de citrato trisódico 25 mM
- HNO_3 69% Panreac
- Agua Mili-Q

Los materiales e instrumentación necesarios son:

- Tubos para centrifuga de 45 mL Deltalab
- Agitador rotatoriointelli-Mixer
- Micropipetas de 20-200 μm y 100-1000 μm Vitlab
- Pipetas Pasteur Brand
- pH-metro
- Filtros de 0,2 μm Agilent
- Jeringas de 10 mL Norm-Ject
- Centrifugadora CENTRONIC – BLT
- Baño de ultrasonidos Selecta
- Mortero
- Tamiz

4.3.2. Procedimiento experimental

Se siguió el procedimiento descrito previamente [1] y se utilizó el extracto que elaboró.

Se combinaron en un tubo de centrifuga, 6 mL de disolución (muestras obtenidas del apartado 4.1.2) de cada agua de mina con 8 mL de extracto de raspo de uva, y se dejó reaccionar durante 1h en un agitador rotatorio. Las muestras obtenidas se pueden observar en la Figura 37 con las referencias que se exponen en la Tabla 10.

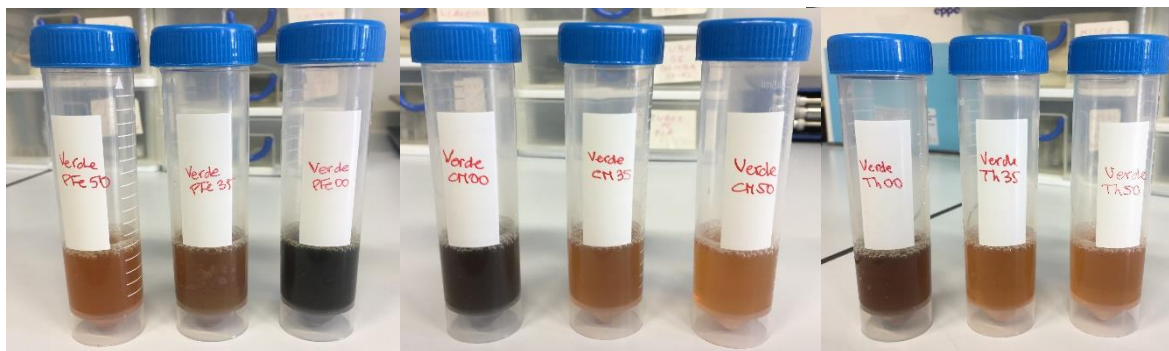


Figura 37. Muestras con extracto de raspo de uva.

Tabla 10. Referencias utilizadas para las muestras con extracto de raspo de uva.

pH \ Agua	CM con extracto	PFe con extracto	Th con extracto
Original	CM00verde	PFe00verde	Th00verde
3,5	CM35verde	PFe35verde	Th35verde
5	CM50verde	PFe50verde	Th50verde

A continuación, se centrifugaron las muestras en una centrifugadora CENTRONIC – BLT (Figura 14) a 4000 rpm durante 30 minutos equilibrando la carga en el rotor. De esta manera, queda el precipitado en la parte inferior del tubo de centrifuga y se puede extraer el sobrenadante. Este proceso debe hacerse con una pipeta Pasteur con mucho cuidado de no tocar el precipitado. No hay que filtrar el sobrenadante obtenido pues nos interesa saber si hay partículas en disolución.

Se observó que las muestras a pH original adquieren un color negro oscuro, salvo Th00verde que posee un color marrón más intenso. Las muestras PFe35verde y PFe50verde mantienen el color característico de sus aguas originales. El color de las otras muestras proviene del extracto, que es de color marrón.

Durante el proceso se midió el pH de las muestras antes de añadir extracto, justo después de añadirlo y tras centrifugar como se muestra en la Tabla 11. El extracto presentaba un pH de 4,29.

Tabla 11. pH de las muestras antes de añadir extracto de raspo de uva, justo después de añadirlo y tras centrifugar.

	pH muestra	pH muestra + Extracto	pH tras centrifugar
CM00verde	2,76	3,20	3,18
CM35verde	3,38	3,53	3,50
CM50verde	4,44	4,12	4,11
PFe00verde	1,17	2,03	1,98
PFe35verde	3,31	3,55	3,56
PFe50verde	5,24	4,42	4,40
Th00verde	0,53	1,01	0,98
Th35verde	3,80	3,64	3,61
Th50verde	5,28	4,32	4,28

La valoración de estos valores de pH es similar a la mencionada para la síntesis química. No se observa una variación importante de pH en las muestras al adicionar el extracto. Las muestras que provienen de las aguas ácidas de mina y que, por lo tanto, tienen mayor concentración de metales (ver Tabla 1 y Anexo II) como son CM00verde, PFe00verde y Th00verde el pH aumenta ligeramente. Sin embargo, en los casos de CM50verde, PFe50verde y Th50verde disminuye hasta alcanzar el valor que tenía el extracto. En los demás casos se mantiene estable. Podemos deducir en el caso de las muestras a pH original, que el extracto no es capaz de reducir todos los elementos, de la misma manera que ocurre a pH 3,5 por motivos como los que se explican en el apartado 3.4. Sin embargo, en las muestras a pH 5 se puede considerar que se han reducido la mayor parte al adquirir la muestra el pH propio del reductor. Estos factores podrían indicar que el poder reductor del extracto es menor que el del NaBH_4 .

Al igual que en la síntesis química, al precipitado resultante se le aplicó un tratamiento con ultrasonidos (Figura 15) durante 5 minutos para lograr disolverlo en las posteriores aguas de lavado. Seguidamente, se centrifugaron las muestras y se extrajo el sobrenadante. Se repitió este proceso tres veces. A las aguas de lavado se les ha dado un nombre equivalente al de la Tabla 11 seguido del término “aguas” más el número de agua de lavado al que pertenecen (ver Anexo III).

Tras las terceras aguas de lavado, se dejó secar el precipitado resultante al aire libre, cuando éste estuvo completamente seco, se guardó en un Eppendorf (Figura 38) con las referencias de la Tabla 12 para su posterior análisis. Cabe destacar que en algunos casos se obtuvo una cantidad insuficiente de sólido como para ser analizado.

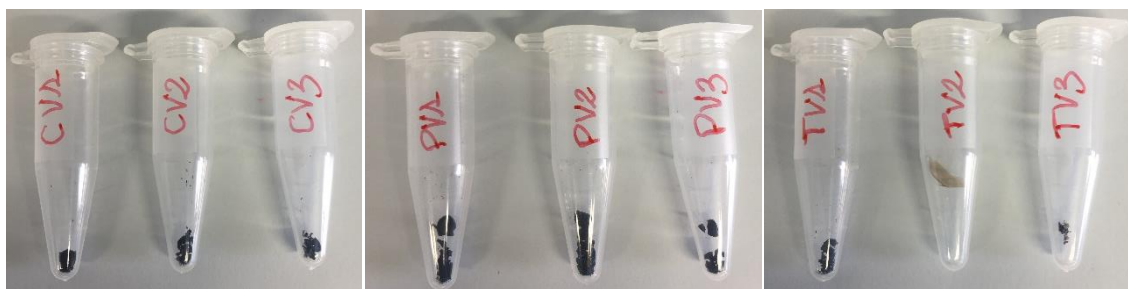


Figura 38. Sólidos obtenidos de las muestras con extracto.

Tabla 12. Referencias utilizadas para los sólidos de las muestras con extracto.

Muestra	Nombre del Sólido
CM00verde	CV1
CM35verde	CV2
CM50verde	CV3
PFe00verde	PV1
PFe35verde	PV2
PFe50verde	PV3
Th00verde	TV1
Th35verde	TV2
Th50verde	TV3

4.3.2.1. Preparación de muestras para el análisis de la síntesis verde

De la misma manera que se realizó con la síntesis química, de las muestras obtenidas de los sobrenadantes se separaron tres submuestras para ser analizadas de distintas maneras: por ICP-OES, ICP-MS espectrometría UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (STEM) y EDX.

Para analizar las muestras por ICP antes de procedió a su dilución y acidificación que se explica en el Anexo XI.

Las muestras para el análisis en STEM se prepararon utilizando soportes de Cu 400 mesh de Ted Pella, Inc. Se añadieron 5-6 gotas de sobrenadante con ayuda de una pipeta Pasteur al soporte, dejando secar entre cada gota. Se analizaron las muestras con reductor (no las aguas de lavado) y a las cuales se les añadió, recién guardadas en sus correspondientes frascos, 500 μ L de citrato trisódico 25 mM (ver ecuación 13 en Anexo X) que sirve como estabilizante para evitar aglomeraciones y mejorar el visionado en STEM [4], [32]. Cabe destacar que la adición de citrato se hizo a las muestras de PFe y Th tras analizar las primeras muestras (CM) y observar aglomeraciones. Tras ver que el extracto de raspo

de uva dificultaba el análisis mediante STEM, se filtraron las muestras de PFe y Th de síntesis verde utilizando una jeringa de 10 mL y un filtro de 0,2 μm . En este proceso de filtración se están perdiendo partículas con un diámetro superior a 200 nm.

En los estudios mediante espectrometría UV-Vis también se realizaron diluciones, en concreto de 10 μL de muestra en 1,25 mL de agua Mili-Q para las muestras que presentaban un valor de absorbancia superior a 1,6.

Los precipitados obtenidos de las diferentes muestras (Figura 38) fueron molidos y posteriormente tamizados con el mortero y tamiz (Figura 35) resultando en un polvo muy fino (Figura 55) antes de ser analizadas por XRD (apartado 4.3.3.4).

4.3.3. Análisis y discusión de los resultados en la síntesis verde

4.3.3.1. Estudio mediante ICP-OES e ICP-MS

Se determinaron las concentraciones de Fe y Al para seguir su evolución a distintos pH y cómo afecta en ellos la adición de extracto, así como en otros metales que se consideraron objetivo para el trabajo.

Las referencias utilizadas son las mencionadas en la Tabla 8 y la Tabla 10.

En el apartado de síntesis química se hicieron comentarios sobre las muestras y aguas sin reductor que también son válidas para la síntesis verde. Lo mismo sucede para la comparativa entre las muestras sin reductor. El motivo por el que algunas concentraciones en las muestras con reductor puedan ser más elevadas que en las muestras sin él, también se explica en la síntesis química. Sin embargo, es posible que, en el caso del Ca, sea el propio extracto el que lo aporte a la disolución.

En la Figura 39, se muestra un gráfico de barras comparando las concentraciones de los metales analizados para cada muestra de CM antes de las aguas de lavado las cuales se pueden ver en el Anexo VII junto a los valores exactos de las concentraciones de metales de las muestras.

Se puede ver como la adición de extracto reduce las concentraciones de metales presentes en los sobrenadantes de manera mucho más moderada que el NaBH_4 .

Se observa que las concentraciones de cada metal disminuyen hasta un valor similar para cada muestra a la que añadimos extracto de raspo de uva, aunque el porcentaje que disminuyen sea distinto. Llama la atención que tengan tanto valores similares de concentración de metales como de pH (ver Tabla 11). Independientemente del pH de la muestra al que se le añadió el extracto, no hubo variaciones significativas en cuanto a pH y concentraciones de los elementos analizados.

En la Figura 40 se muestra el gráfico de barras comparando las concentraciones de los metales analizados para cada muestra de PFe. Las aguas de lavado se pueden ver en el Anexo VII junto a los valores exactos de las concentraciones de metales de las muestras. Para este caso, la adición de extracto comporta fuertes disminuciones en las concentraciones de metales, aproximadamente entre un 90 ~ 99% para cada metal en cada muestra. Aunque el porcentaje en que disminuyen es muy elevado, al partir de valores tan altos de partida como los que tienen las aguas de PFe, siguen quedando metales en todas las muestras con reductor. Parece que el extracto no es capaz de reducir todos los metales presentes en estas aguas.

En la Figura 41 se muestra el gráfico de barras comparando las concentraciones de los metales analizados para cada muestra de Th antes de las aguas de lavado las cuales se pueden ver en el Anexo VII junto a los valores exactos de las muestras.

De igual manera que sucedía al adicionar NaBH_4 a Th real, las concentraciones de metales se redujeron en un 67 ~ 74%, al adicionar extracto (es decir, en Th00verde) prácticamente ocurrió lo mismo. En los otros casos la reducción fue más moderada, siendo para Th35verde de tan solo un 16% para el Mg, un 40% para el Mn, 55% el Co, 64% el Cu y un 55% el Zn. En Th50verde la concentración de Ca se incrementa posiblemente por los motivos comentados anteriormente. Finalmente, la concentración de los demás metales permanece prácticamente constante a su análoga sin reductor.

De forma general, se observa que la disminución de concentración de los diferentes metales en el momento en que se añade el reductor verde, es mucho más moderada que cuando se utiliza el reductor químico.

De la misma manera que en la síntesis química, la adición de extracto a las muestras de CM a distinto pH nos aporta el mismo resultado. En este caso, con una concentración mayor de metales.

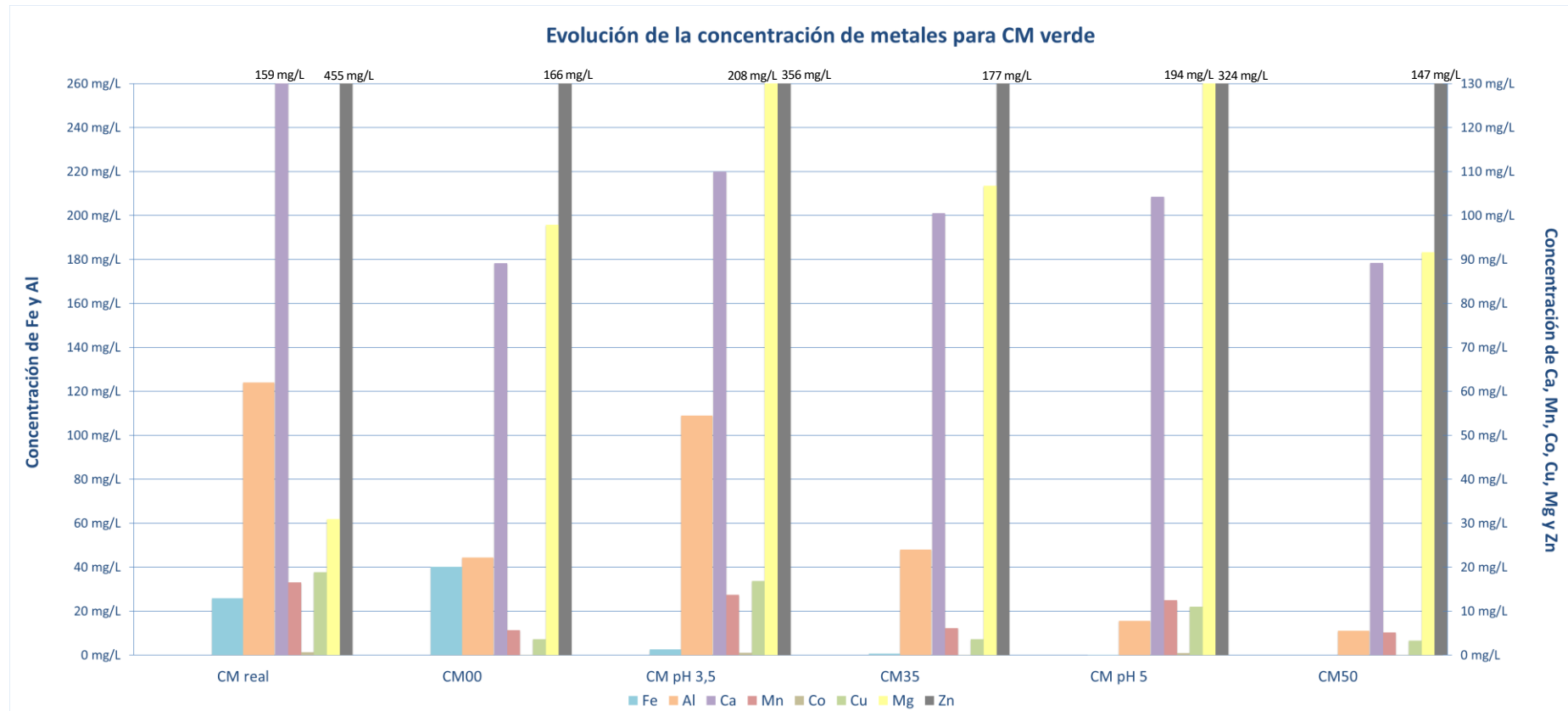


Figura 39. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de CM para la síntesis verde. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.

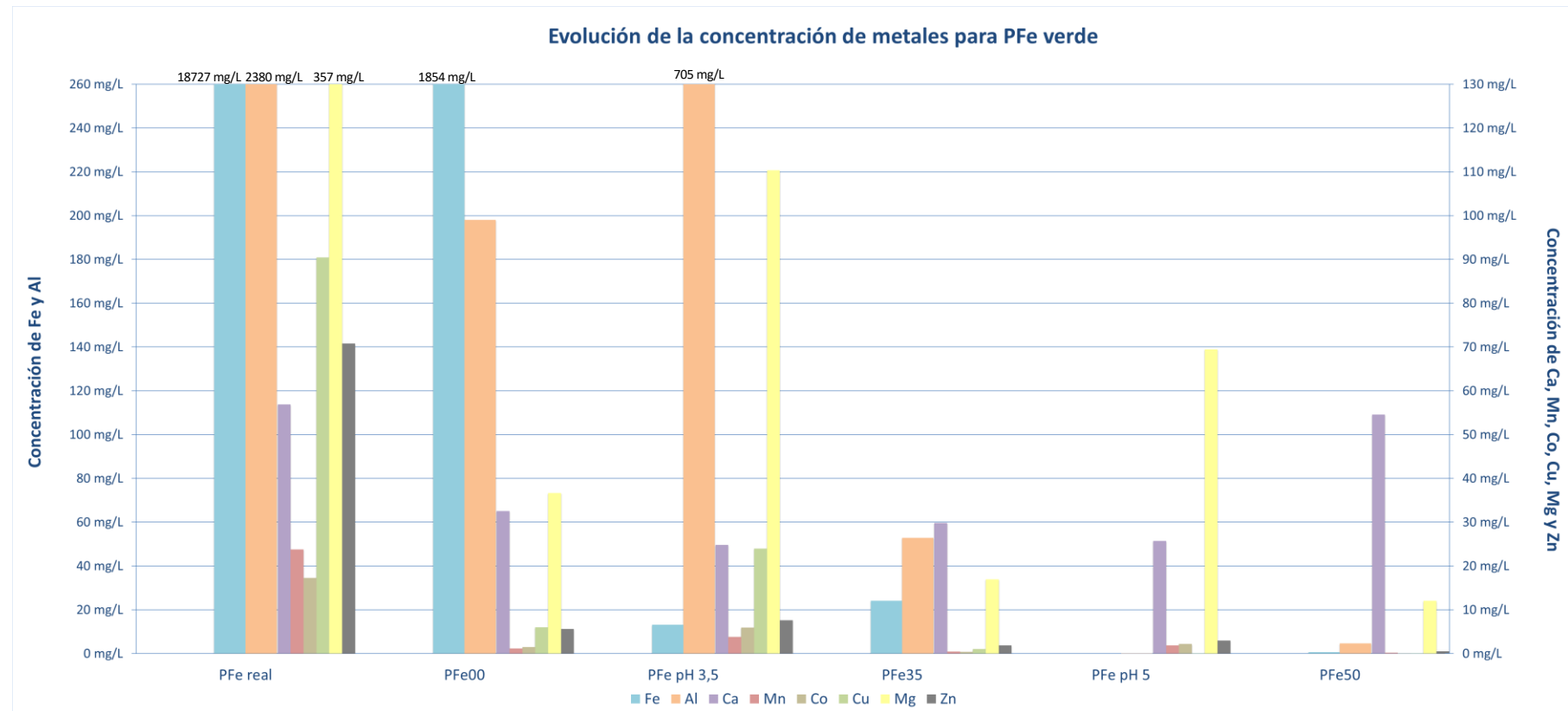


Figura 40. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de PFe para la síntesis verde. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.

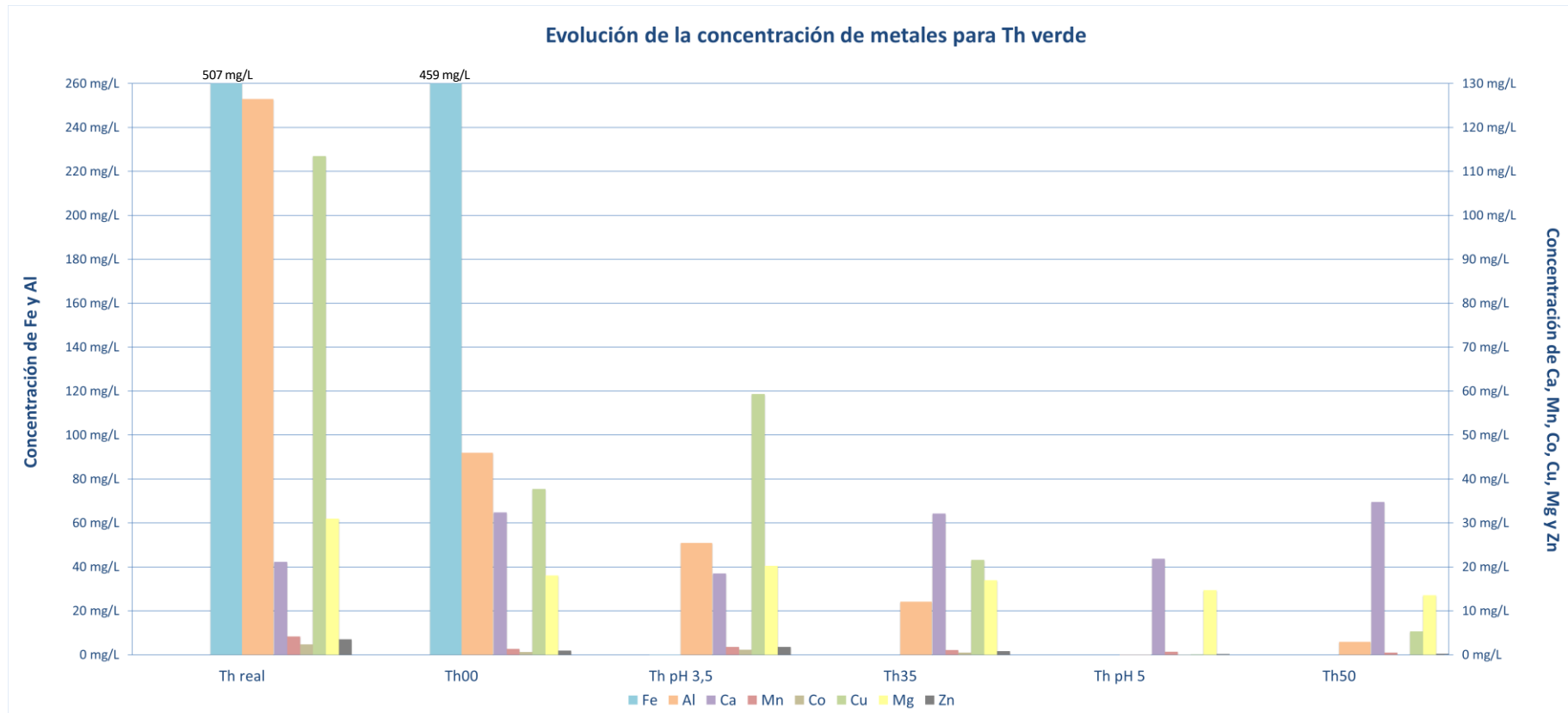


Figura 41. Diagrama de barras para la comparación de la concentración de metales en las muestras de Th para la síntesis verde. En el eje de la izquierda se muestran las concentraciones de Fe y Al y en el de la derecha las del Ca, Mn, Co, Cu, Mg y Zn.

4.3.3.2. Estudio mediante Espectrometría UV-Visible

A continuación, se muestran las gráficas obtenidas:

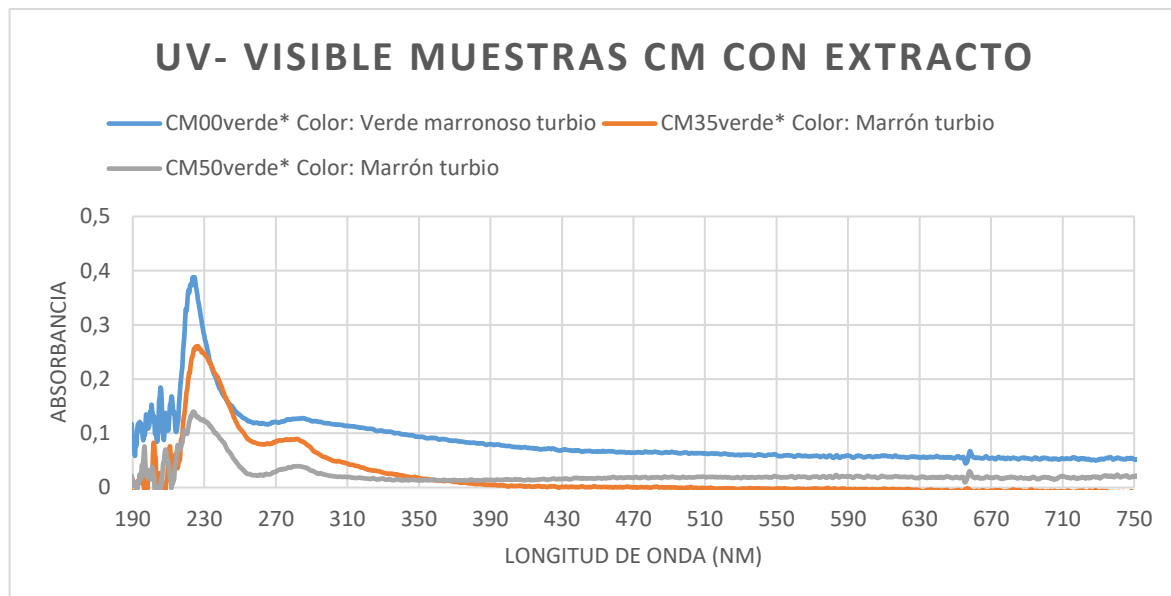


Figura 42. Espectro UV-Vis de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

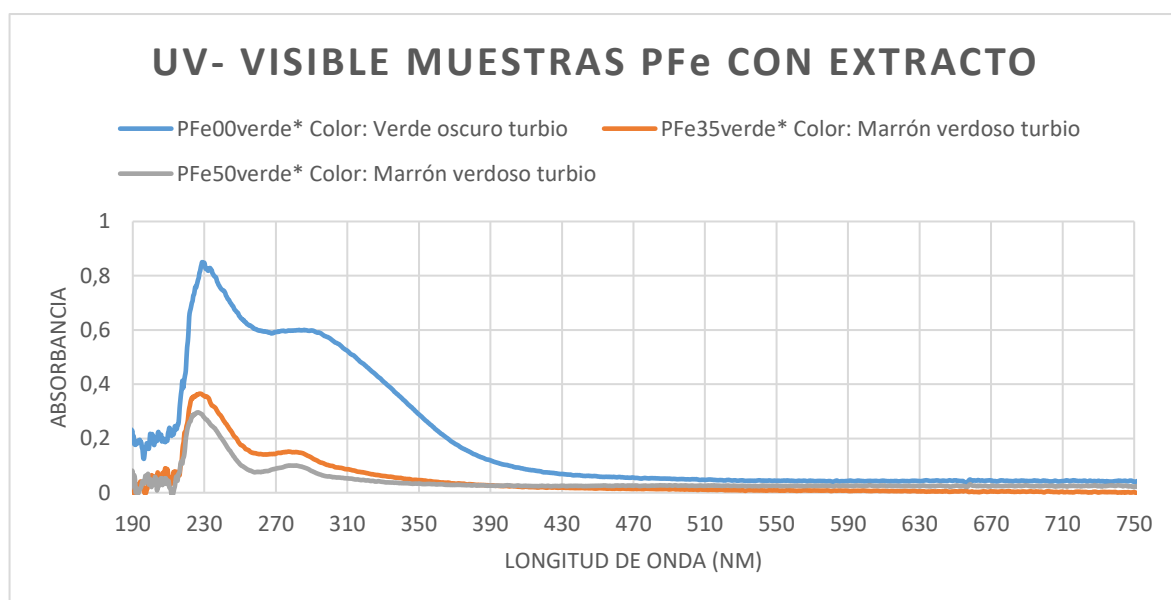


Figura 43. Espectro UV-Vis de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

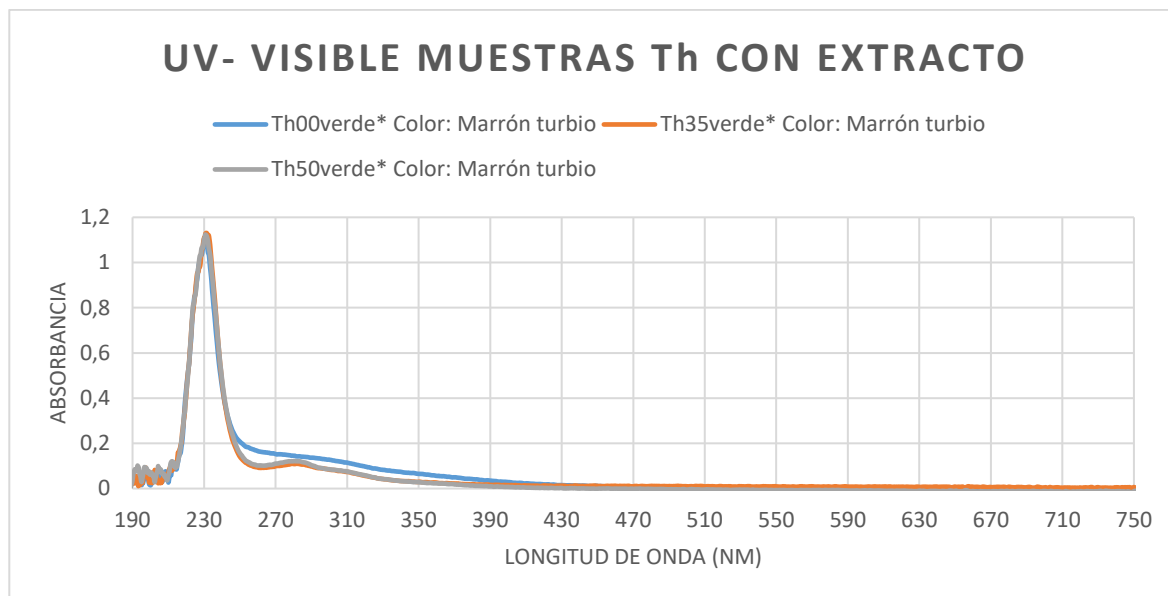


Figura 44. Espectro UV-Vis de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

Las gráficas para las aguas de lavado se muestran en el Anexo VIII.

Según lo comentado en el apartado 4.2.3.2, los picos de absorbancia a 230 nm en Th (Figura 44) se deben a la presencia de nitratos [37]. En las demás muestras de aguas el motivo más probable es también este, aunque se encontró que se puede dar el caso de que sean carbohidratos, péptidos, fenoles o compuestos aromáticos [36].

El extracto nos aporta proteínas y posiblemente furanaldehídos, lo que justificaría que en todas las muestras verdes aparezcan picos sobre los 280 ~ 290 nm [38], [39]. En las muestras de PFe00verde, además, observamos lectura entre 230 y 430 nm debido a compuestos orgánicos [38].

En ningún caso se observaron picos característicos de NPs.

4.3.3.3. Estudio mediante STEM y EDX

De la misma manera que para la síntesis química, esta técnica es utilizada para observar la presencia de NPs en los sobrenadantes.

- Para las muestras de CM:

En el caso de CM00verde se detectó la presencia de elementos como: Ti, Ca, S y Fe. No hay imágenes disponibles para esta muestra, pero no se observaron NPs.

Para la muestra de CM35verde, se puede observar en la Figura 45 partículas en formas cúbicas, probablemente debido a la presencia de TiO_2 , la bibliografía señala que estos compuestos normalmente poseen estructuras cúbicas [40]. Además, se detectaron cúmulos de Ca.

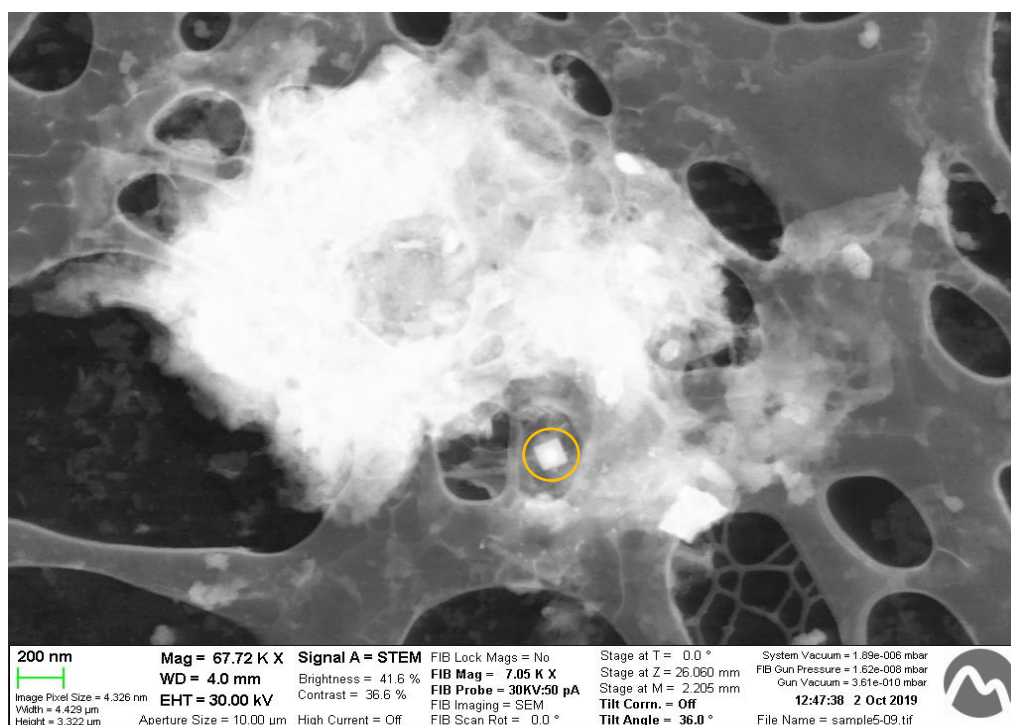


Figura 45. Imagen de STEM de CM35verde. Se señala una estructura cúbica posiblemente de TiO_2 .

Para CM50verde (Figura 46), observamos cúmulos de Ca y ligera presencia de Ti.

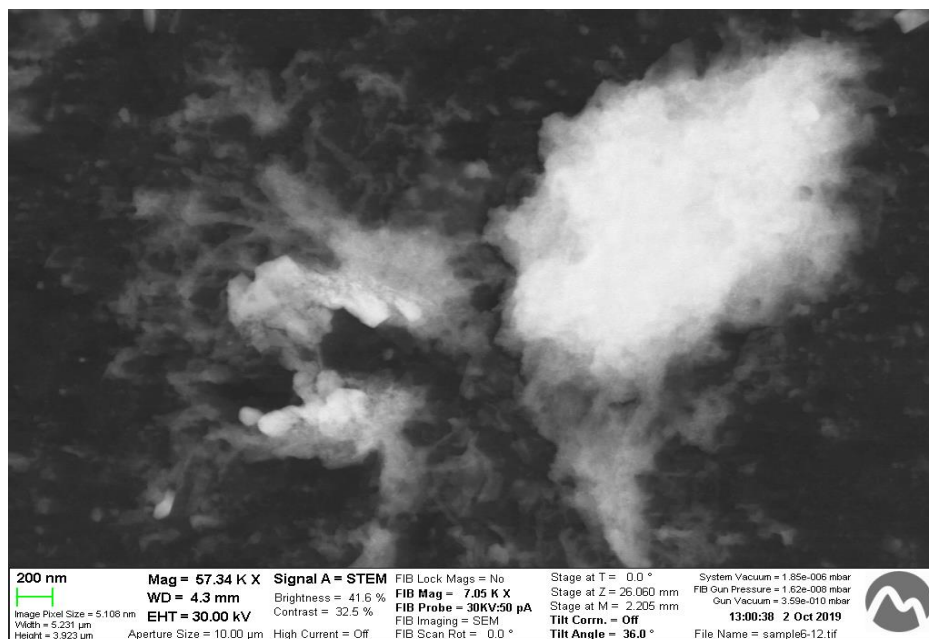


Figura 46. Imagen de STEM de CM50verde.

- Para las muestras de PFe:

En PFe00verde se vieron aglomeraciones en los que se detectó Cl, Fe y O. Las partículas visibles, se observaban como puntos brillantes y poseían un tamaño aproximado de 8 nm; estas estructuras se podrían considerar NPs de Fe (Figura 47) al ser el único metal detectado en las aglomeraciones. Sin embargo, no lo podemos afirmar porque no se pudieron analizar las NPs por EDX debido a su pequeño tamaño.

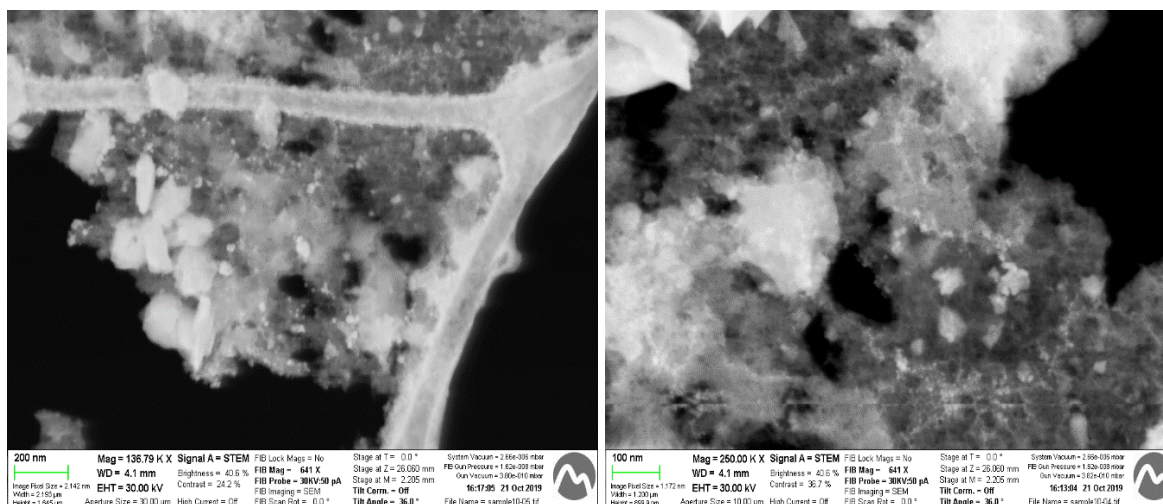


Figura 47. Imágenes de STEM de PFe00verde.

En el caso de PFe35verde, también se pudieron observar NPs de un tamaño aproximado de 20 nm (Figura 48). Se detectó O, S y Cu, este último en mayor proporción al de otras muestras con soportes de Cu por lo que se consideró propio de la muestra.

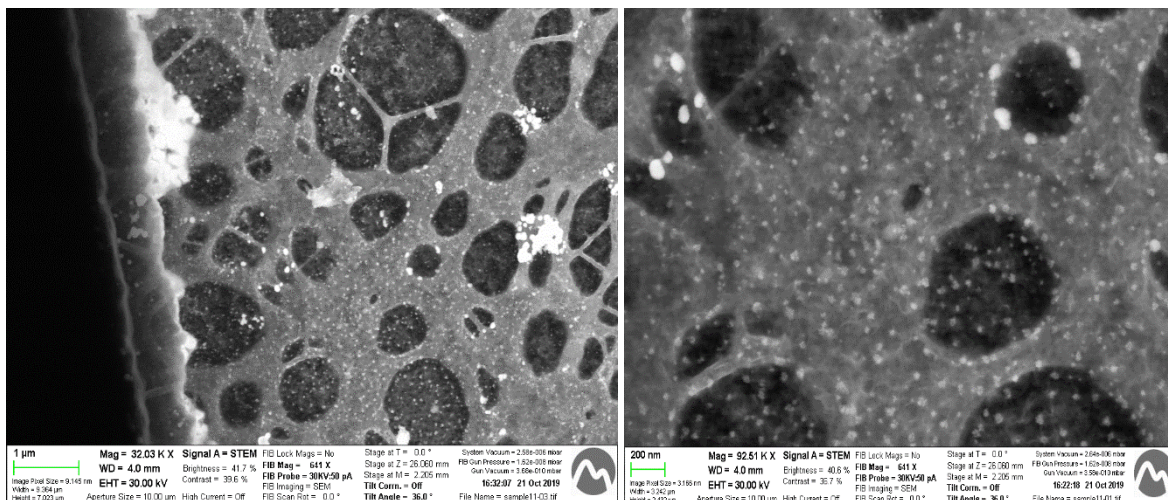


Figura 48. Imágenes de STEM de PFe35verde.

En PFe50verde, se detectó S y Cu junto a observarse partículas muy brillantes entre 60 y 120 nm (Figura 49). Para el caso particular del Cu se realizó un *line analysis* (Figura 50), para descartar que la presencia de este elemento era debida al uso de un soporte de cobre. También fue posible detectar la presencia de Al, Si y O en la muestra.

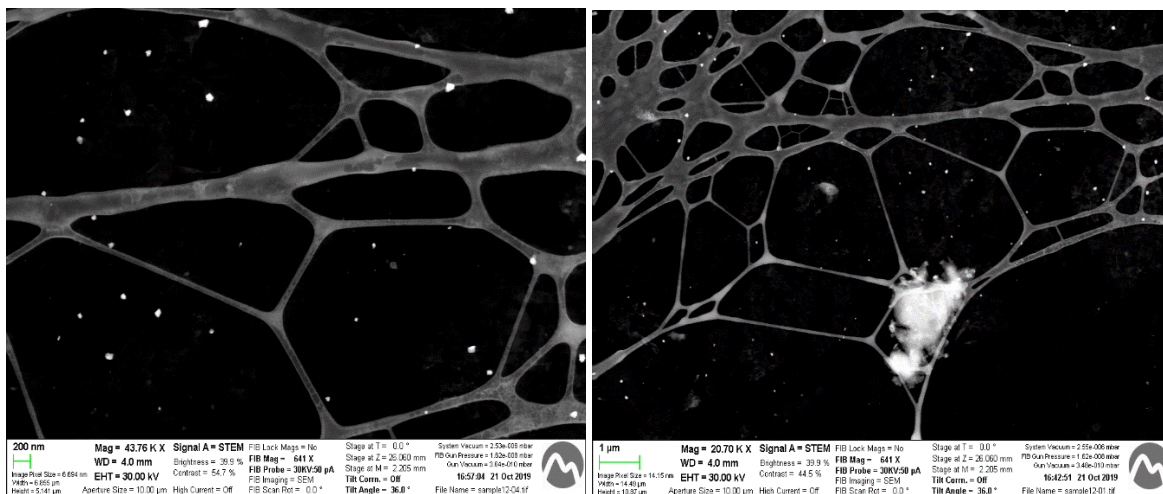


Figura 49. Imágenes de STEM de PFe50verde.

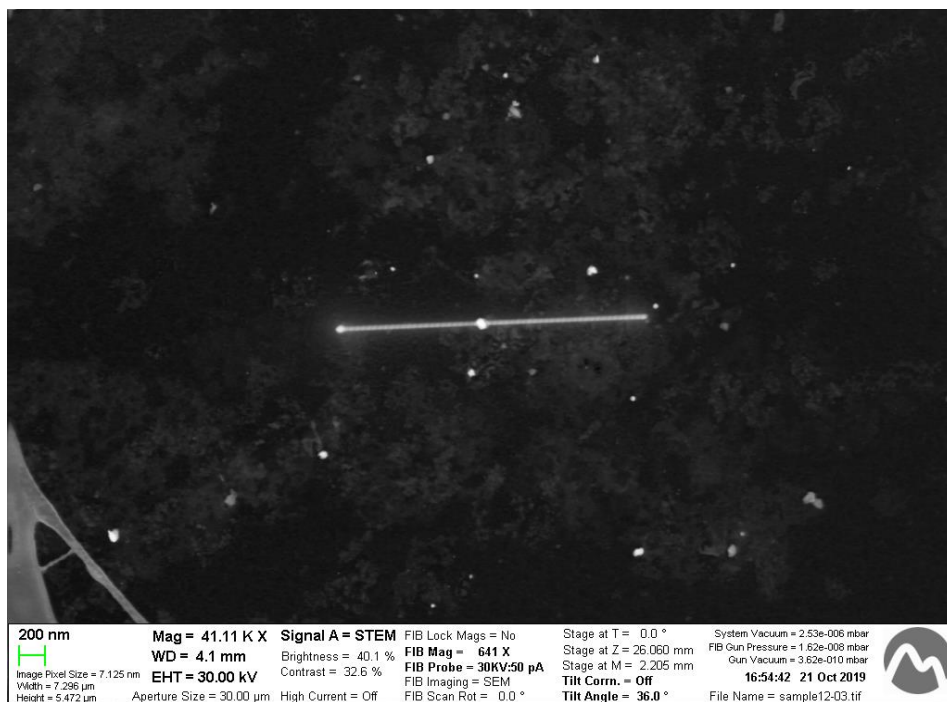


Figura 50. Imagen de STEM de PFe50verde como resultado de la aplicación de un *line analysis* a la muestra.

- Para las muestras de Th:

El caso de Th00verde se pudo observar el soporte fue oxidado completamente por la muestra como se observa en la Figura 51. En este caso, es la muestra con el pH más bajo (1,01), así que este podría ser el motivo de que se diera esta oxidación y deterioro del soporte de Cu.

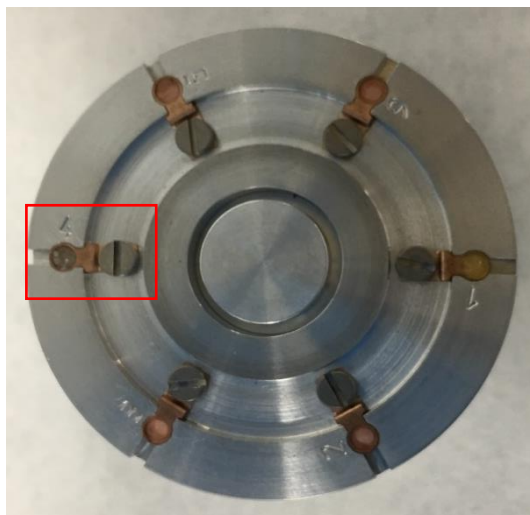


Figura 51. Soporte para las muestras de STEM con las muestras de Th. Se señala la muestra de Th00verde oxidada.

En la Figura 52 parece apreciarse NPs, sin embargo, no se han considerado como tal debido a que no se podía comprobar mediante EDX por al deterioro que presentaba la muestra.



Figura 52. Imagen de STEM de Th00verde.

En Th35verde (Figura 53) se pudieron observar NPs de entre 37 y 74 nm, pero no fueron analizadas.

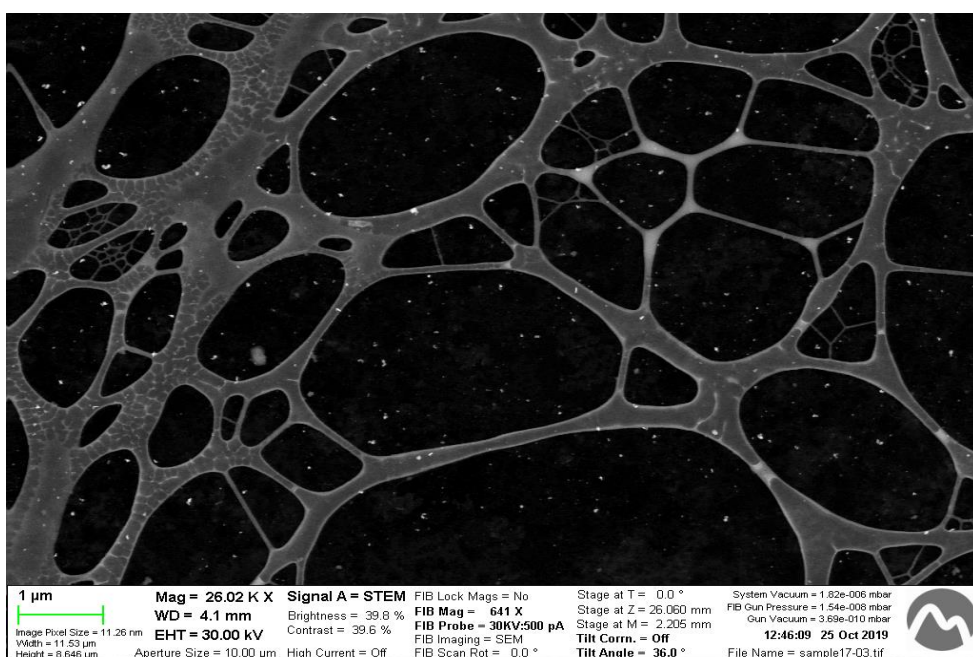


Figura 53. Imagen de STEM de Th35verde.

Finalmente, en Th50verde se observaron nanopartículas de aproximadamente 50 nm, pero en poca cantidad. En esta muestra se pudo detectar metales diferentes como el Sb, que podría resultar lógico debido a que, en las muestras originales, y según análisis previos por ICP-OES e ICP-MS, había presencia de este metal, pero en este trabajo dicho elemento no fue considerado. Igualmente se pudo detectar Zn además de O.

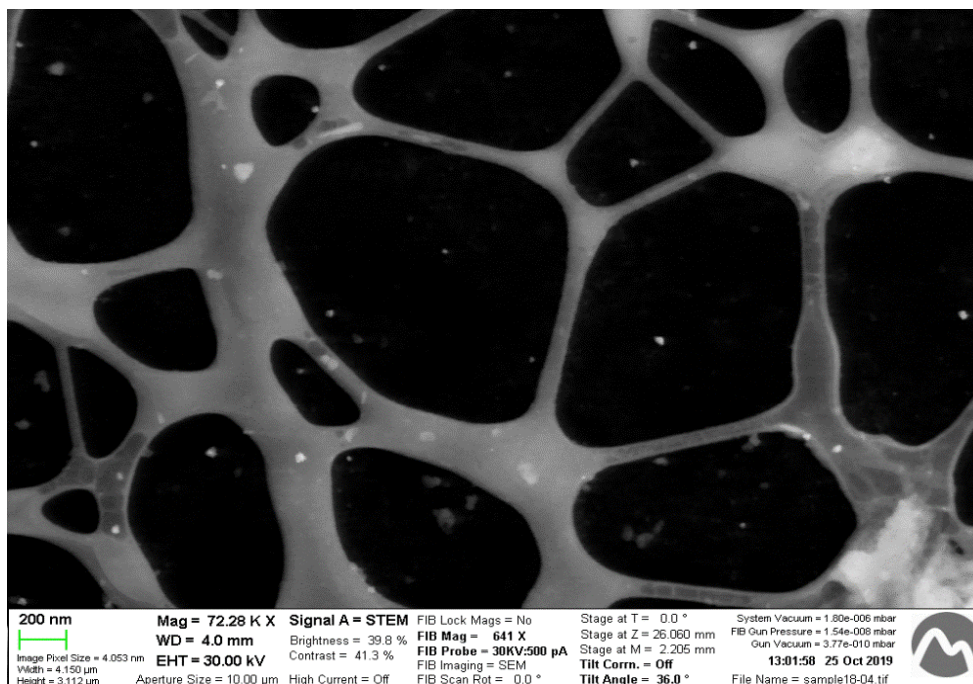


Figura 54. Imagen de STEM de Th50verde.

A continuación, en la Tabla 13 se expone una comparativa de las diferentes muestras sobre si se detectaron o no NPs y, en caso afirmativo, de qué tamaño:

Tabla 13. Comparación de NPs de las muestras de síntesis verde.

Muestra	Presencia de NPs	Tamaño medio de las NPs	Metal de las NPs
CM00verde	No	-	-
CM35verde	No	-	-
CM50verde	No	-	-
PFe00verde	Sí	8 nm	No se pudo analizar
PFe35verde	Sí	20 nm	Cu
PFe50verde	Sí	90 nm	Cu
Th00verde	No	-	-
Th35verde	Sí	55 nm	No se analizó
Th50verde	Sí	50 nm	Sb y Zn

4.3.3.4. Estudio de los precipitados mediante XRD

El procedimiento realizado con las muestras para utilizar esta técnica se explicó en el apartado 4.2.3.4. Las muestras que se llevaron a XRD son las que se muestran en la Figura 55.

**Figura 55.** Sólidos correspondientes a los precipitados obtenidos de las muestras de síntesis verde.

De igual manera, los sólidos obtenidos no pudieron ser analizados debido a que no presentaban una estructura cristalina, con lo que no se pudo determinar qué tipo de sólido era ni si tenía otros componentes coprecipitados.

5. Análisis del impacto ambiental

Las actividades de AMD provocaron como residuos las aguas ácidas de mina con las que se ha trabajado. Sería muy beneficioso encontrarles un uso y apostar por la economía circular, en el que los residuos de una actividad pueden aprovecharse como los productos de otra. De esta manera, se evitaría la explotación de recursos naturales para la obtención de NPs.

También es importante encontrar un método que sustituya al uso de compuestos químicos como el propuesto en este trabajo que utiliza extracto de raspo de uva. Se obtiene de forma natural tras un procesado que no implica la utilización de productos químicos [2] y que nos sirve como reductor, dándole uso a un residuo que se genera y apostando por la economía circular.

Hay que tener en cuenta que no se ha realizado este trabajo con una visión industrial, sino a escala de laboratorio, en el que hay que ser cuidadosos con la separación de residuos para que puedan ser procesados correctamente, así como evitar el malgasto de agua, papel o electricidad. Utilizar la cantidad precisa de reactivos prevendrá de generar cantidades de residuos innecesarias.

A la hora de limpiar el material de laboratorio utilizado es recomendable hacer una limpieza con agua regia para evitar contaminar el material de laboratorio, antes de lavarlo normalmente en la pica para evitar vertidos de metales pesados. En el caso de extrapolarlo a un proceso industrial, habría que tener extremo cuidado con los lodos que se forman tras el proceso de eliminación de Fe y Al, sobre todo para las aguas de PFe.

Conclusiones

Con este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Se han estudiado tres tipos diferentes de AMD, realizando la precipitación de Fe y Al y se ha seguido la concentración de los otros metales presentes en las disoluciones.
- Se han conseguido sintetizar NPs a partir de las aguas originales de PFe y Th independientemente de la síntesis utilizada. En ningún caso se logró sintetizarlas con el agua de CM. De forma general, se pueden recuperar metales en forma de NPs procedentes de aguas ácidas de mina y para ello se puede utilizar un proceso de síntesis verde. A medida que aumenta el pH, las NPs obtenidas son más grandes: salvo en las muestras de síntesis verde a pH 5, las NPs obtenidas con PFe son más pequeñas que las obtenidas con Th.
- Cada tipo de agua ácida tiene su propia respuesta a los tratamientos realizados y se comporta de una manera distinta a las otras. La concentración de metales en cada agua de lavado va disminuyendo, generalmente, de forma progresiva.
- CM es el agua que peor resultado (en porcentaje) muestra al tratamiento de eliminación previo de Fe y Al. Pero, aunque el porcentaje de eliminación sea muy bueno en PFe es el agua en la que mayor concentración de Fe y Al nos queda tras el tratamiento. En CM y PFe hay algo que nos impide precipitar el Fe y el Al.

Propuestas de Mejora y Líneas Futuras

A continuación, se detallan una serie de puntos que habría que mejorar o tener en cuenta a la hora de reproducir este trabajo con posterioridad:

- Añadir mayor cantidad de H_2O_2 al agua de PFe en el paso correspondiente y valorar su adición para el caso de CM. Se cree que no todo el Fe está en forma de Fe^{3+} , dificultando su precipitación y consecuente eliminación.
- Analizar las muestras por TEM y poder analizar con mayor detalle formas y tamaños de las NPs.
- En lugar de 100 mL de muestra original se recomendaría partir de un volumen mayor para disponer de más cantidad de muestra para poder realizar experimentos y poder obtener sólido suficiente para análisis posteriores.
- Sería de interés realizar el experimento para aguas de Th que no estuvieran acidificadas.
- Hacer un estudio exhaustivo de las aguas de lavado porque la concentración de metales en algunas de ellas era elevada y convendría comprobar si hay NPs en ellas.

Presupuesto Económico

El TFG corresponde a 24 ECTS que equivalen a 720 h de trabajo. Supondremos que el trabajo lo lleva a cabo un investigador en formación y que, junto al coste de los profesores, se ha valorado según las Tablas retributivas de la UPC [41]. El coste de los reactivos y material de laboratorio a partir de distintos proveedores, dependiendo del proveedor que los suministre el coste podría variar. El equipamiento utilizado se considera amortizado y solamente se tienen en cuenta el coste de la persona que se encarga de utilizarlas, aunque no se ha considerado el consumo eléctrico y el material que requiere para su funcionamiento. No se ha considerado el coste del raspado de uva porque pertenece a trabajos previos, así como el coste del viaje para recoger las muestras de las aguas ácidas de mina.

Tabla 14. Presupuesto económico del TFG realizado.

Conceptos	Cantidad	€/Cantidad	Total (€)
Inv. en formación	720 h	7,50 €/h	5.400,00 €
Profesores	50 h	29,50 €/h	1.475,00 €
H₂O₂ 30%	12,00 mL	5,40 €/L	0,65 €
NaBH₄	20,00 g	364,62 €/kg	72,92 €
HNO₃ 69%	500,00 mL	66,90 €/L	334,50 €
HCl 37%	200,00 mL	11,57 €/L	23,14 €
NaOH	50,00 g	5,99 €/kg	3,00 €
Na₃C₆H₅O₇	3,00 g	15,61 €/kg	0,47 €
Material utilizado	-	-	700,00 €
ICP	10 h	13 €/h	130,00 €
Espectrofotómetro	8 h	10 €/h	80,00 €
STEM	9 h	15 €/h	135,00 €
IVA (21%)	-	-	1.754,48 €
Total (€)	-	-	10.109,16 €

Bibliografía

- [1] Y. Gao, "Green synthesis and characterization of silver and copper nanoparticles," TFG, UPC, 2018.
- [2] M. Malínkina, "Estudio de la obtención de nanopartículas de oro utilizando extracto de raspo de uva," TFG, UPC, 2018.
- [3] P. Martí Delgado, "Obtención de nanopartículas de cobre a partir de extracto de raspo de uva," TFG, UPC, 2018.
- [4] C. Arenas Ramos, "Síntesis de nanopartículas metálicas a partir de extractos de raspo de uva," TFG, UPC, 2017.
- [5] J. Bastos-arrieta, A. Florido, P. Clara, and N. Serrano, "Green Synthesis of Ag Nanoparticles Using Grape Stalk Waste Extract for the Modification of Screen-Printed Electrodes," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 946, pp. 1–14, 2018.
- [6] T. Yokoyama *et al.*, *Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles*. Elsevier B.V., 2018.
- [7] G. Mendoza Uribe and J. L. Rodríguez-López, "La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso," *Perfiles Latinoam.*, no. 29, pp. 161–186, 2007.
- [8] R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *Feynman Comput.*, vol. 22, pp. 22–36, 1960.
- [9] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2017.
- [10] Y. Xia *et al.*, "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization and applications," *New Dev. Nanotechnol. Res.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, 2003.
- [11] L. Cornejo, "Clasificación de los nanomateriales," 2015. [Online]. Available: <http://nuevatecnologiasymateriales.com/clasificacion-de-los-nano-materiales/>. [Accessed: 15-Nov-2019].
- [12] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, and K. S. Kim, "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 724–803, 2012.
- [13] J. Hart, "ME 599 - Nanomanufacturing. USA: University of Michigan.," 2009. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=1bcPqQGRNA4>. [Accessed: 15-Nov-2019].
- [14] L. Cornejo, "Propiedades de las nano partículas - Nuevas Tecnologías y Materiales," 2015. [Online]. Available: <http://nuevatecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/#:~:targetText=Las nano partículas tienen importantes,una mayor capacidad de absorción>. [Accessed: 15-Nov-2019].

- [15] R. Rodríguez Baracaldo, J. M. Cabrera Marrero, and J. A. Benito Paramo, "Studying the Hall-Petch effect regarding sub-micrometer steel (0.6% C)," *Ing. e Investig.*, vol. 31, no. 3, pp. 112–120, 2011.
- [16] A. Zielonka and M. Klimek-Ochab, "Fungal synthesis of size-defined nanoparticles," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 1–3, 2017.
- [17] A. Ezquerro Luque, "Estudio de aplicaciones emergentes de las nanopartículas metálicas obtenidas a partir de aguas ácidas de minas," TFG, UPC, 2018.
- [18] F. Holguín R., "Nanotecnología: Nanotecnología Top-down y Bottom-Up." [Online]. Available: <http://nanodinamica.blogspot.com/2013/10/nanotecnologia-top-down-y-bottom-up.html>. [Accessed: 16-Nov-2019].
- [19] V. M. Arole and S. V Munde, "Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches - An overview," *JAASTMaterial Sci. (Special Issue)*, vol. 1, no. 2, pp. 89–93, 2014.
- [20] "Drenajes Ácidos de Minas (AMD)." [Online]. Available: <http://www.life-etad.com/index.php/es/drenajes-acidos-de-minas-amd>. [Accessed: 18-Nov-2019].
- [21] "Environmental problem targeted – Life Demine." [Online]. Available: <https://mon.uvic.cat/life-demine/the-project/environmental-problem-targeted/>. [Accessed: 22-Nov-2019].
- [22] A. Grethel, "Drenaje ácido de minas," 2014. [Online]. Available: <https://grethelandrea.wordpress.com/2014/10/26/drenaje-acido-de-minas/>. [Accessed: 18-Nov-2019].
- [23] Garrat, "Patrimonio Minero: Cueva de la Mora," 2010. [Online]. Available: <http://garrat-patrimoniominero-industrial.blogspot.com/2010/08/cueva-de-la-mora.html>. [Accessed: 21-Nov-2019].
- [24] "Nacimiento del Río Tinto con Mina de Peña de Hierro," 2016. [Online]. Available: https://huelvapedia.wikanda.es/wiki/Nacimiento_del_Rio_Tinto_con_Mina_de_Peña_de_Hierro. [Accessed: 21-Nov-2019].
- [25] "Peña de Hierro – PARQUE MINERO RIOTINTO." [Online]. Available: <https://parquemineroderiotinto.es/pena/>. [Accessed: 22-Nov-2019].
- [26] "Minas de Tharsis," 2019. [Online]. Available: <http://www.minasdesierramorena.es/guia-de-campo/conjuntos-mineros/tharsis-la-zarza-corrales/>. [Accessed: 21-Nov-2019].
- [27] "El río Tinto y sus extremófilos," 2009. [Online]. Available: <https://neofronteras.com/especiales/?p=74>. [Accessed: 21-Nov-2019].
- [28] P. Fernández, "Equilibrios redox." [Online]. Available: https://previa.uclm.es/profesorado/pablofernandez/QG-08-equilibrio_redox/redoxteoria.pdf. [Accessed: 23-Nov-2019].
- [29] E. Albarrán-Zavala, "El potencial redox y la espontaneidad de las reacciones electroquímicas," *Latin-American J. Phys. Educ.*, vol. 2, no. 3, pp. 336–338, 2008.

- [30] D. E. Carter, "Oxidation-reduction reactions of metal ions," *Environ. Health Perspect.*, vol. 103, no. SUPPL. 1, pp. 17–19, 1995.
- [31] H. Rouseré, "Separate extraction of iron and aluminium out of acid mine drainage water," TFG, UdG, 2019.
- [32] L. de J. Torralba Cadena, "Estudio de la modificación de electrodos comerciales serigrafiados de nanofibras de carbono, con nanopartículas de plata para la detección de Pb²⁺ y Cd²⁺ en disoluciones acuosas," TFM, UPC, 2017.
- [33] J. Taylor, S. Pape, and N. Murphy, "A Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD)," *Proc. 5th Aust. Work. Acid Drain.*, no. 29, pp. 1–49, 2005.
- [34] E. Tipping, C. Woof, P. B. Walters, and M. Ohnstad, "Conditions required for the precipitation of aluminium in acidic natural waters," *Water Res.*, vol. 22, no. 5, pp. 585–592, 1988.
- [35] "Research Equipment — Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering — UPC. Universitat Politècnica de Catalunya." [Online]. Available: <https://multiscale.upc.edu/en/infrastructure>. [Accessed: 15-Dec-2019].
- [36] A. Martelli, "Ultra-violet Visible Spectroscopy." [Online]. Available: <http://schepartzlab.yale.edu/intranet/protocols/Ultraviolet.pdf>. [Accessed: 01-Dec-2019].
- [37] R. T. Kelly and N. G. Love, "Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Nitrate: Detecting Nitrification Rates and Inhibition," *Water Environ. Res.*, vol. 79, pp. 808–812, 2007.
- [38] I. Colmenar *et al.*, "UV absorption cross sections between 290 and 380nm of a series of furanaldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes," *Atmos. Environ.*, vol. 103, pp. 1–6, 2015.
- [39] "Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy," *JoVE Science Education Database. Analytical Chemistry.*, 2019. [Online]. Available: <https://www.jove.com/science-education/10204/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy>. [Accessed: 21-Nov-2019].
- [40] "Óxido de titanio IV - EcuRed." [Online]. Available: https://www.ecured.cu/Óxido_de_titanio_IV. [Accessed: 15-Dec-2019].
- [41] "Taules retributives del personal docent i investigador," 2016. [Online]. Available: https://www.upc.edu/transparencia/ca/informacio-de-personal/TAULES_RETRIBUTIVES_GENER_2016_PDI_INTRANET_2.pdf. [Accessed: 06-Dec-2019].
- [42] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 7th Editio. Craig Bleyer, 2007.
- [43] IPCS, "Acido Nitrico HNO₃ Fichas Internacionales de Seguridad Química," *Icsc 0183*, p. 2, 2006.

Anexos

Anexo I. Potenciales estándar de reducción.

Tabla 15. Potenciales estándar de reducción de determinados metales presentes en las aguas ácidas de mina. (Fuente: [42])

Elemento	Reacción	E° (V)
Aluminio	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al (s)}$	-1.677
Antimonio	$\text{SbO}^+ + 2 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb(s)} + \text{H}_2\text{O}$	2.08
Arsénico	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.575
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.575
	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{As(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.247
Bario	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba(s)}$	-2.906
Cadmio	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$	-0.402
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(s)} + 4 \text{NH}_3$	-0.613
Calcio	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca(s)}$	-2.868
Cerio	$\text{Ce}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce(s)}$	-2.336
Cobalto	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.92
	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co(s)}$	-0.282
Cobre	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	0.518
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	0.339
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.161
Hierro	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.44

Plomo	$\text{Pb}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	1.69
	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)}$	-0.126
Magnesio	$\text{Mg(OH)}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-2.022
	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg(s)}$	-2.360
Manganeso	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.692
	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.56
	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.507
Níquel	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(s)}$	-0.236
Oxígeno	$\frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1.229
	$\text{O}_2\text{(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
Potasio	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K(s)}$	-2.936
Sodio	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na(s)}$	-2.714
Azufre	$2 \text{H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.40
	$2 \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{OH}^-$	-0.566
	$\text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S(s)} + 6 \text{OH}^-$	-0.659
	$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S(s)} + 8 \text{OH}^-$	-0.751
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0.936
Titanio	$\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.1
	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.9
	$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti(s)}$	-1.60
Vanadio	$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.001

	$\text{VO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.337
	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255
	$\text{V}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V(s)}$	-1.125
Zinc	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0.762

Anexo II. Resultados de ICP de las muestras después de la eliminación de Fe(III) y Al(III).

Tabla 16. Resultados de ICP de las muestras de eliminación de Fe(III) y Al(III). Elementos mayoritarios.

Agua	pH	¿Dilución?	Aluminio		Calcio	
			[Al] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)	[Ca] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)
Cueva de la mora	3,5	SÍ	107,89	4,37	186,81	0,45
Peña del hierro	2,5	SÍ	1249,83	7,94	208,26	1,16
Peña del hierro	3,5	SÍ	704,52	8,87	47,77	0,92
Tharsis	3,5	NO	50,83	1,09	18,51	3,60
Tharsis	5,0	NO	0,02	0,02	21,85	4,15
Cueva de la mora	3,5	NO	109,03	1,08	110,00	1,10
Cueva de la mora	5,0	NO	15,58	0,18	104,29	1,37
Peña del hierro	2,5	NO	1004,78	17,55	28,62	4,62
Peña del hierro	3,5	NO	653,45	13,54	24,80	3,31
Peña del hierro	5,0	NO	0,07	0,04	25,72	2,70

Agua	pH	¿Dilución?	Cobalto		Cobre	
			[Co] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)	[Cu] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)
Cueva de la mora	3,5	SÍ	0,11	0,16	16,60	0,37
Peña del hierro	2,5	SÍ	9,72	1,30	68,35	1,11
Peña del hierro	3,5	SÍ	7,01	0,83	28,45	0,60
Tharsis	3,5	NO	1,15	0,04	59,36	15,08
Tharsis	5,0	NO	0,03	0,01	0,13	0,04
Cueva de la mora	3,5	NO	0,55	0,01	16,85	0,69
Cueva de la mora	5,0	NO	0,50	0,01	11,02	0,47
Peña del hierro	2,5	NO	6,46	0,96	35,39	7,50
Peña del hierro	3,5	NO	5,96	0,13	24,00	4,64
Peña del hierro	5,0	NO	2,17	0,06	0,06	0,01

Agua	pH	¿Dilución?				
			Hierro		Magnesio	
			[Fe] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)	[Mg] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)
Cueva de la mora	3,5	SÍ	3,73	0,47	232,89	2,38
Peña del hierro	2,5	SÍ	5078,45	121,58	297,44	3,01
Peña del hierro	3,5	SÍ	18,38	0,82	149,63	2,13
Tharsis	3,5	NO	0,06	0,00	20,25	3,97
Tharsis	5,0	NO	0,00	0,00	14,68	2,79
Cueva de la mora	3,5	NO	2,67	0,04	208,07	16,90
Cueva de la mora	5,0	NO	0,02	0,00	193,69	16,13
Peña del hierro	2,5	NO	1946,81	268,96	131,48	11,07
Peña del hierro	3,5	NO	13,17	0,29	110,38	8,16
Peña del hierro	5,0	NO	0,00	0,00	69,44	4,59

Agua	pH	¿Dilución?				
			Manganeso		Zinc	
			[Mn] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)	[Zn] (mg/L)	ST.Dev. (mg/L)
Cueva de la mora	3,5	SÍ	14,12	0,50	456,73	9,97
Peña del hierro	2,5	SÍ	13,13	3,25	166,79	5,22
Peña del hierro	3,5	SÍ	4,51	0,42	32,91	2,09
Tharsis	3,5	NO	1,78	0,01	1,80	0,35
Tharsis	5,0	NO	0,66	0,00	0,14	0,05
Cueva de la mora	3,5	NO	13,69	0,07	355,86	35,01
Cueva de la mora	5,0	NO	12,51	0,08	323,66	28,58
Peña del hierro	2,5	NO	6,02	1,63	25,64	4,52
Peña del hierro	3,5	NO	3,79	0,04	21,57	3,08
Peña del hierro	5,0	NO	1,89	0,01	2,94	0,36

Los valores en rojo se deben de mirar en las muestras más diluidas, los valores en azul mejor tomarlos con precaución.

Tabla 17. Resultados de ICP de las muestras de eliminación de Fe(III) y Al(III). Elementos minoritarios.

Agua	pH						
		60 Ni [He]		95 Mo [He]		111 Cd [He]	
		Conc. [µg/L]	Conc. RSD	Conc. [µg/L]	Conc. RSD	Conc. [µg/L]	Conc. RSD
Tharsis	3,5	331,74	2,45	<0,00	N/A	15,41	2,49
Tharsis	5,0	4,02	1,07	0,10	73,15	2,83	4,99
Cueva de la mora	3,5	430,13	3,33	<0,00	N/A	786,86	1,59
Cueva de la mora	5,0	487,43	3,25	<0,00	N/A	712,07	0,37
Peña del hierro	2,5	112,07	2,49	1522,35	1,49	153,70	1,38
Peña del hierro	3,5	107,53	1,90	8,31	6,36	97,43	1,62
Peña del hierro	5,0	64,69	3,17	2,02	6,88	36,16	3,18

Agua	pH						
------	----	--	--	--	--	--	--

		139 La [He]		140 Ce [He]		141 Pr [He]	
		Conc. [µg/L]	Conc. RSD	Conc. [µg/L]	Conc. RSD	Conc. [µg/L]	Conc. RSD
Tharsis	3,5	8,32	1,86	33,83	0,67	4,51	3,01
Tharsis	5,0	0,37	7,27	0,22	10,36	<0,00	N/A
Cueva de la mora	3,5	888,91	1,82	2051,20	2,45	228,72	1,92
Cueva de la mora	5,0	737,66	0,45	1618,79	0,87	172,96	0,62
Peña del hierro	2,5	522,35	2,20	1279,62	1,08	157,93	1,09
Peña del hierro	3,5	290,74	0,48	631,94	0,86	71,64	0,24
Peña del hierro	5,0	11,69	0,31	13,81	0,10	1,16	3,64

Agua	pH	146 Nd [He]		147 Sm [He]		163 Dy [He]	
		Conc. [µg/L]	Conc. RSD	Conc. [µg/L]	Conc. RSD	Conc. [µg/L]	Conc. RSD
Tharsis	3,5	27,50	2,47	7,50	2,80	5,64	3,47
Tharsis	5,0	0,03	66,09	<0,00	N/A	<0,00	N/A
Cueva de la mora	3,5	1019,79	3,29	242,34	1,70	180,83	2,34
Cueva de la mora	5,0	759,01	0,47	168,82	0,49	124,89	1,29
Peña del hierro	2,5	706,00	0,69	163,35	0,31	67,44	1,25
Peña del hierro	3,5	307,64	1,20	72,42	2,01	34,76	1,91
Peña del hierro	5,0	4,38	2,00	0,69	12,86	0,29	13,44

Anexo III. Referencias para las aguas de lavado de las muestras.

Tabla 18. Referencias de las aguas de lavado para las muestras con NaBH₄.

Nomenclatura	Número de agua de lavado y muestra correspondiente
CM00aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de CM00
CM00aguas2	2ª agua de lavado del precipitado de CM00
CM00aguas3	3ª agua de lavado del precipitado de CM00
CM35aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de CM35
CM35aguas2	2ª agua de lavado del precipitado de CM35
CM35aguas3	3ª agua de lavado del precipitado de CM35
CM50aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de CM50
CM50aguas2	2ª agua de lavado del precipitado de CM50
CM50aguas3	3ª agua de lavado del precipitado de CM50
PFe35aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de PFe35
PFe35aguas2	2ª agua de lavado del precipitado de PFe35
PFe35aguas3	3ª agua de lavado del precipitado de PFe35
PFe50aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de PFe50
PFe50aguas2	2ª agua de lavado del precipitado de PFe50
PFe50aguas3	3ª agua de lavado del precipitado de PFe50

Th35aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de Th35
Th35aguas2	2ª agua de lavado del precipitado de Th35
Th35aguas3	3ª agua de lavado del precipitado de Th35
Th50aguas1	1ª agua de lavado del precipitado de Th50

Tabla 19. Referencias de las aguas de lavado para las muestras con Extracto.

Nomenclatura	Número de agua de lavado y muestra correspondiente
CM00verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de CM00verde
CM00verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de CM00verde
CM00verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de CM00verde
CM35verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de CM35verde
CM35verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de CM35verde
CM35verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de CM35verde
CM50verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de CM50verde
CM50verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de CM50verde
CM50verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de CM50verde
PFe00verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de PFe00verde
PFe00verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de PFe00verde
PFe00verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de PFe00verde
PFe35verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de PFe35verde
PFe35verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de PFe35verde
PFe35verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de PFe35verde
PFe50verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de PFe50verde
PFe50verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de PFe50verde
PFe50verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de PFe50verde
Th00verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de Th00verde
Th00verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de Th00verde
Th00verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de Th00verde
Th35verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de Th35verde
Th35verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de Th35verde
Th35verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de Th35verde
Th50verdeaguas1	1ª agua de lavado del precipitado de Th50verde
Th50verdeaguas2	2ª agua de lavado del precipitado de Th50verde
Th50verdeaguas3	3ª agua de lavado del precipitado de Th50verde

Anexo IV. Resultados de ICP de las muestras de síntesis química.

Se analizaron las aguas de lavado que mostraron gráficas en espectrometría UV-Vis (Anexo V).

Tabla 20. Resultados del análisis de ICP de las muestras de síntesis química.

	Aluminio	Hierro	24 Mg [He]	44 Ca [He]	55 Mn [He]
Sample Name	[Al] [mg/L]	[Fe] [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]
CM00	1,72	0,00	89,70	64,55	1,62
CM00aguas1	2,23	1,15	4,37	6,54	0,22
CM35	1,00	0,00	75,35	60,08	0,49
CM35aguas1	0,78	0,67	0,85	3,41	0,02
CM50	0,98	0,00	86,06	68,18	0,80
CM50aguas1	0,89	0,00	0,55	3,04	0,01
PFe00	1014,68	9761,00	161,31	30,49	5,78
PFe35	1,82	40,78	60,09	13,67	1,88
PFe35aguas1	1,08	2,85	9,71	1,40	0,33
PFe35aguas2	2,30	0,44	0,69	2,22	0,01
PFe50	5,57	0,00	2,80	1,43	<0,00
PFe50aguas1	2,15	0,00	1,52	0,75	<0,00
PFe50aguas2	1,03	0,00	4,82	2,32	<0,00
Th00	86,12	439,25	11,39	10,01	1,21
Th35	8,73	0,00	7,83	8,71	<0,00
Th35aguas1	0,96	0,00	0,32	5,21	<0,00
Th35aguas2	1,40	0,00	<0,00	1,49	0,33
Th35aguas3	1,94	0,00	<0,00	3,56	0,04
Th50	1,65	0,00	1,46	10,94	<0,00
Th50aguas1	0,97	0,00	1,25	0,96	0,06

	59 Co [He]	60 Ni [He]	63 Cu [He]	66 Zn [He]	111 Cd [He]
Sample Name	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]
CM00	<0,00	<0,00	<0,00	0,38	<0,00
CM00aguas1	<0,00	<0,00	<0,00	7,85	0,01
CM35	<0,00	<0,00	<0,00	1,00	<0,00
CM35aguas1	<0,00	<0,00	0,18	3,41	<0,00
CM50	<0,00	<0,00	<0,00	0,23	<0,00
CM50aguas1	<0,00	<0,00	<0,00	2,13	<0,00
PFe00	8,17	<0,00	34,71	29,69	0,10
PFe35	2,57	<0,00	0,21	7,60	0,03
PFe35aguas1	0,40	<0,00	<0,00	2,06	<0,00

PFe35aguas2	<0,00	<0,00	<0,00	1,35	<0,00
PFe50	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe50aguas1	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe50aguas2	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Th00	0,58	<0,00	35,36	0,99	<0,00
Th35	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Th35aguas1	<0,00	<0,00	0,73	<0,00	<0,00
Th35aguas2	<0,00	<0,00	0,05	<0,00	<0,00
Th35aguas3	<0,00	<0,00	3,15	<0,00	<0,00
Th50	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Th50aguas1	<0,00	<0,00	1,09	<0,00	<0,00

Anexo V. Gráficas de UV-Vis de las aguas de lavado de las muestras de síntesis química.

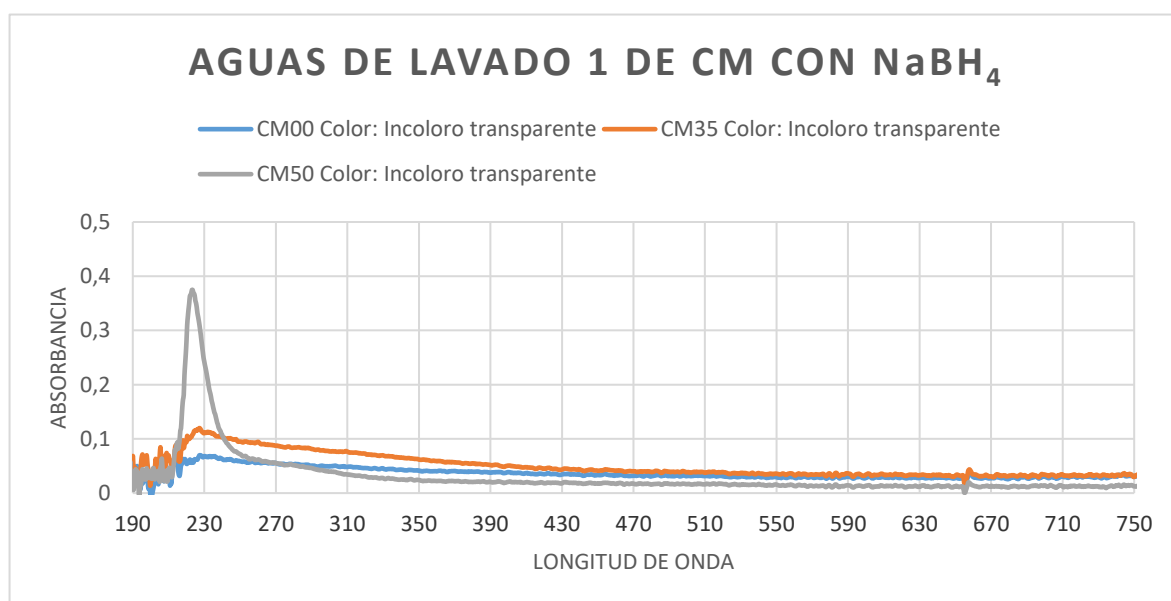


Figura 56. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de CM con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

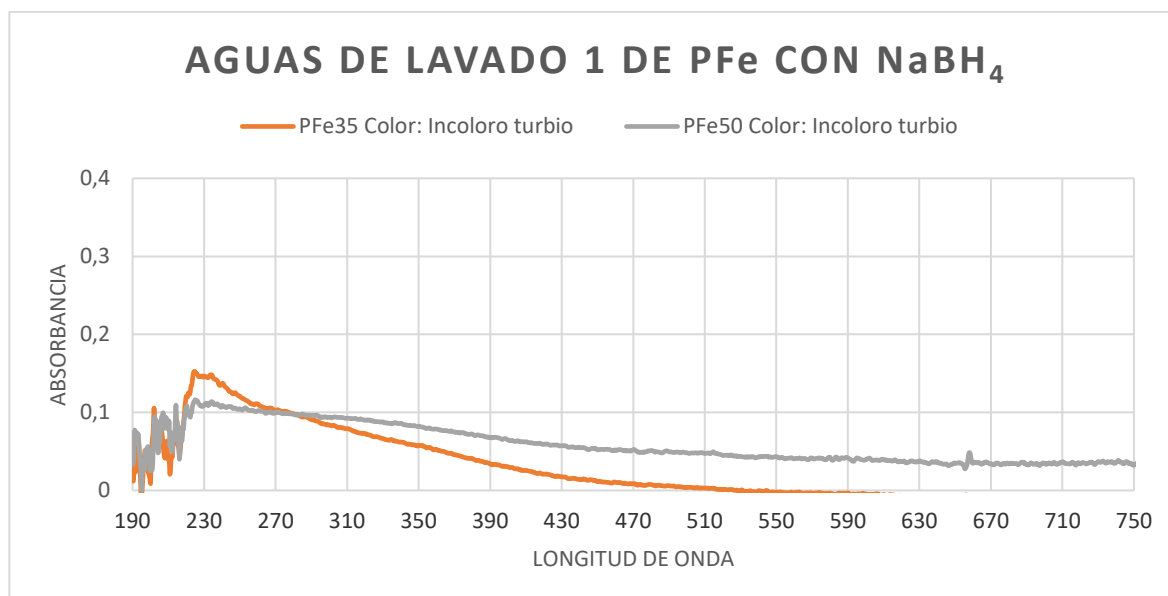


Figura 57. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de PFe con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

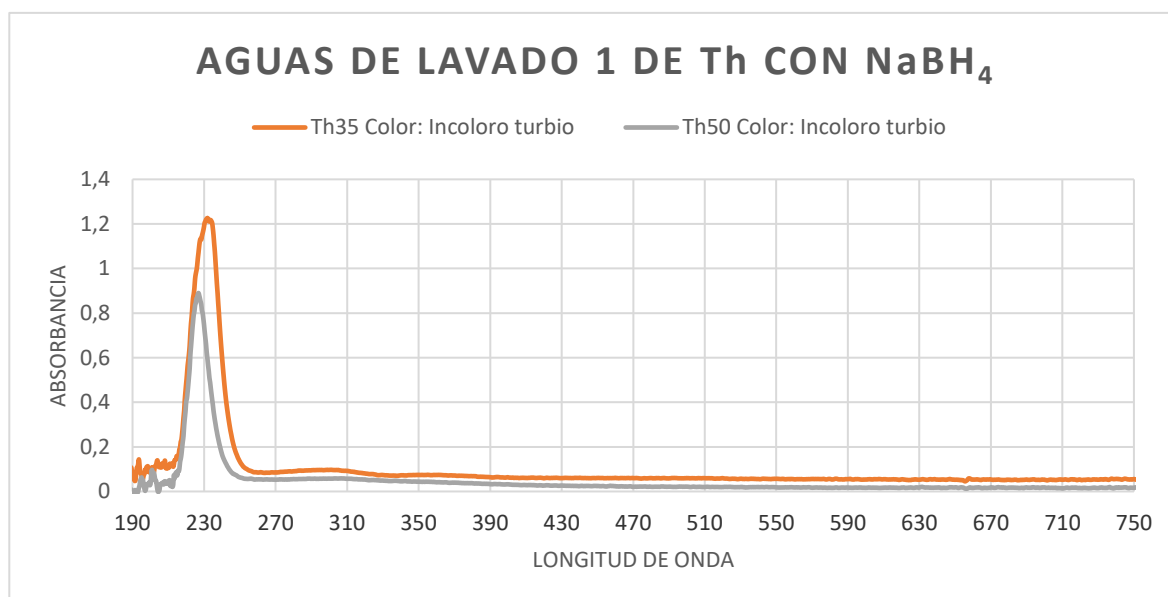


Figura 58. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de Th con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

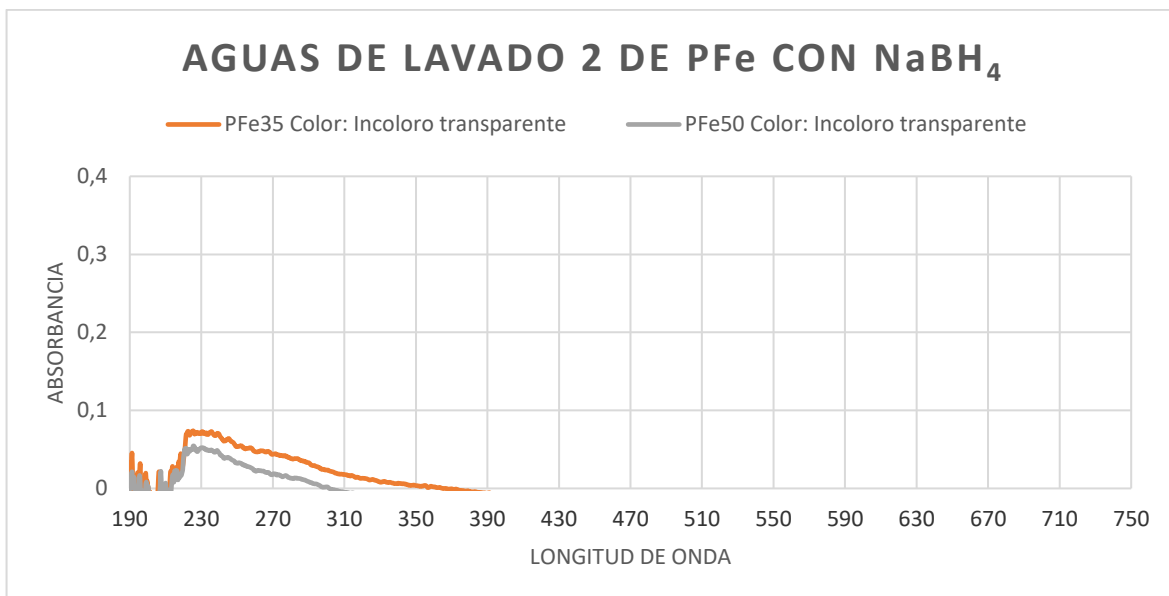


Figura 59. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de PFe con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

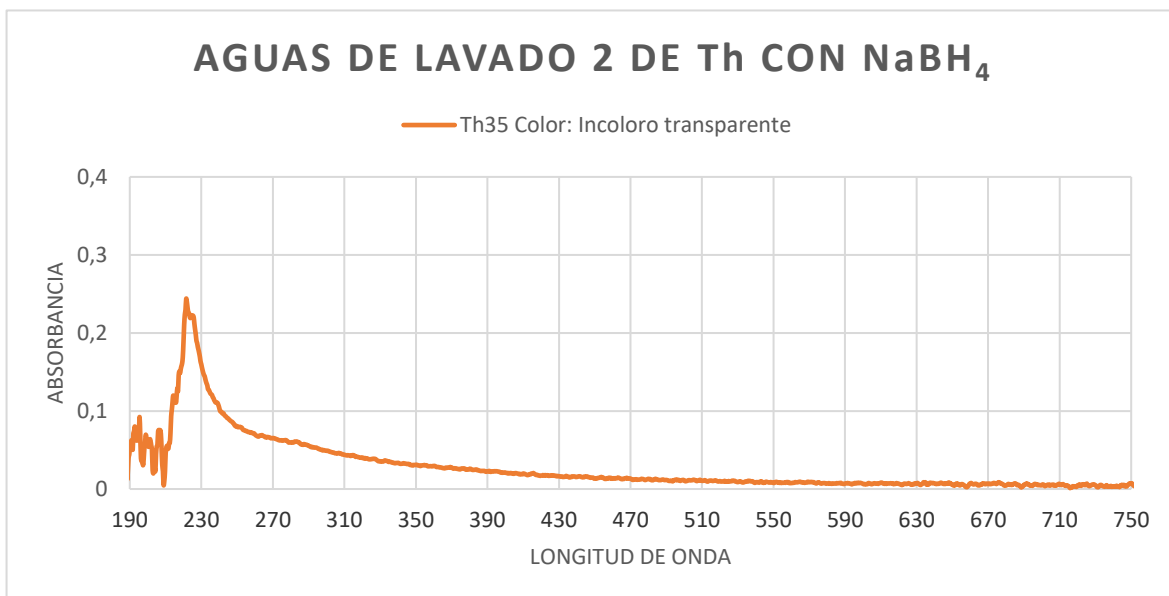


Figura 60. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de Th con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

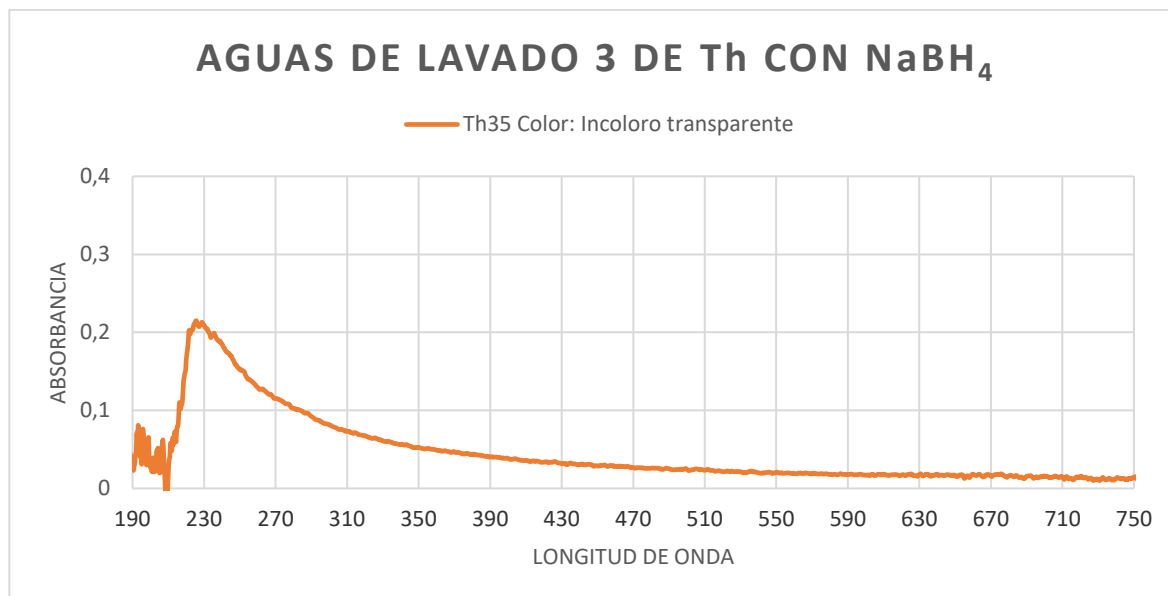


Figura 61. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de Th con NaBH_4 . Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

Anexo VI. Imágenes adicionales de STEM de las muestras de síntesis química.

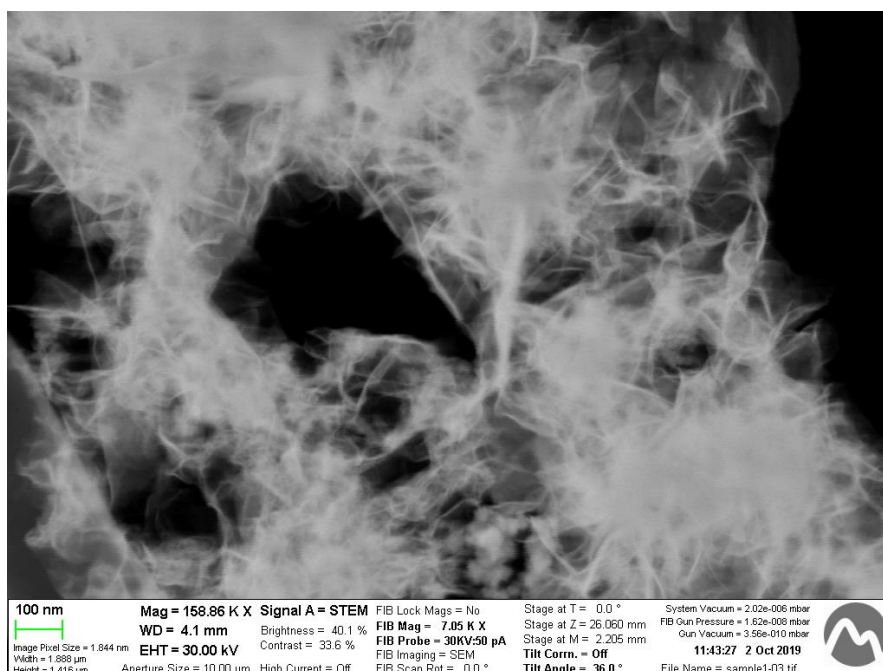


Figura 62. Imagen adicional de STEM de CM00.



Figura 63. Imagen adicional de STEM de PFe00.

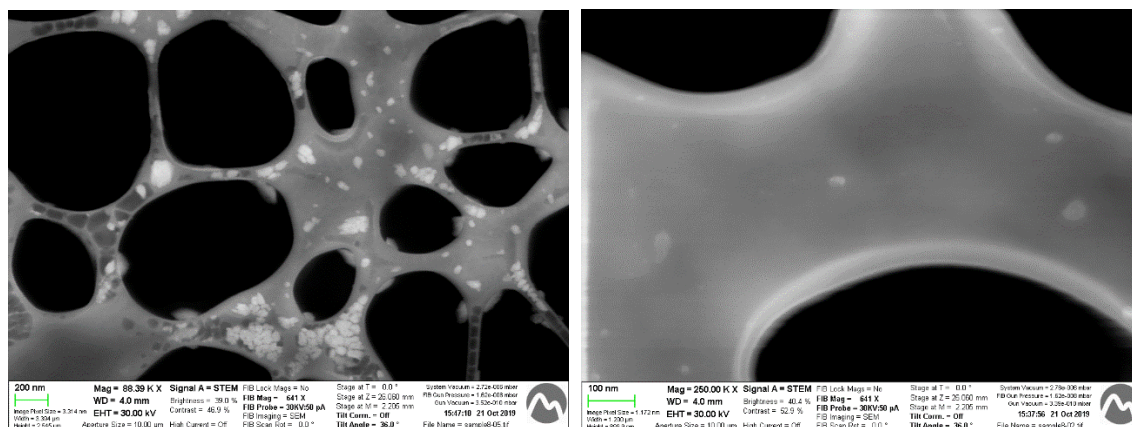


Figura 64. Imágenes adicionales de STEM de PFe35.

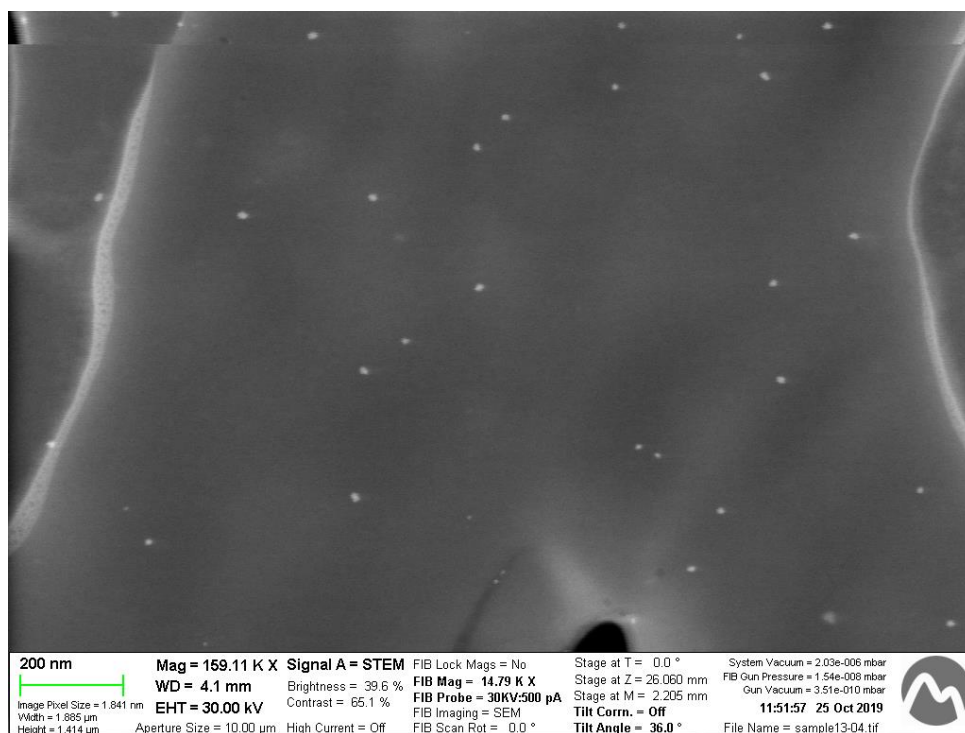


Figura 65. Imagen adicional de STEM de ThO0.

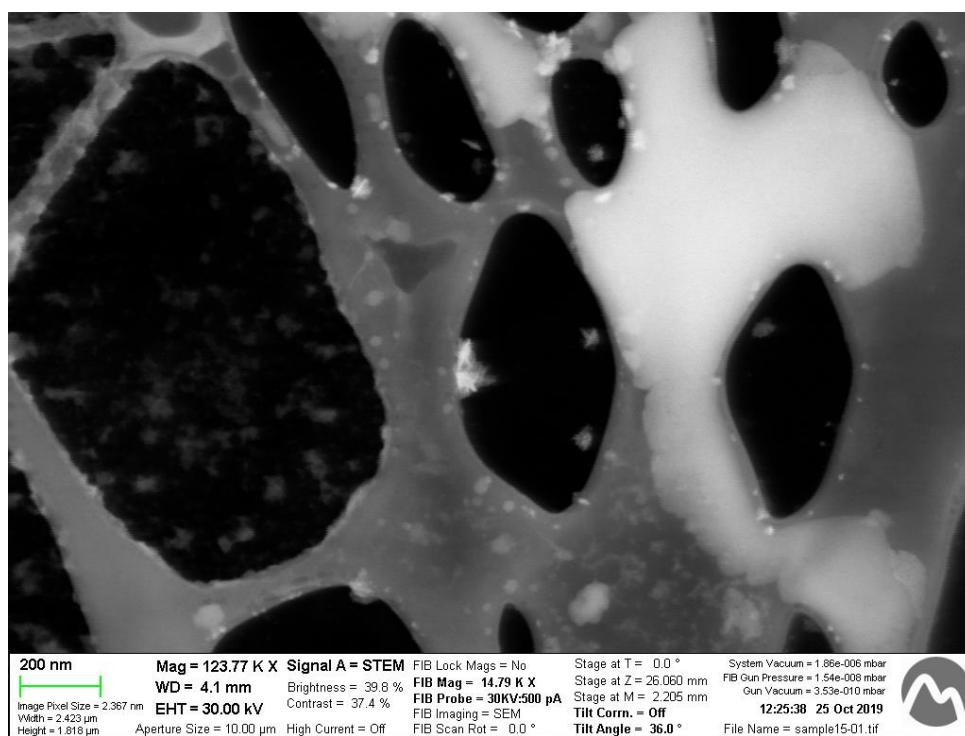


Figura 66. Imagen adicional de STEM de Th50.

Anexo VII. Resultados de ICP de las muestras de síntesis verde.

Tabla 21. Resultados del análisis de ICP de las muestras de síntesis verde.

	Aluminium	Iron	24 Mg [He]	44 Ca [He]	55 Mn [He]
Sample Name	[Al] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]
CM00verde	44,43	40,10	97,91	89,16	5,69
CM00verdeaguas1	2,40	0,70	4,36	6,94	0,22
CM00verdeaguas2	0,59	0,00	<0,00	1,31	<0,00
CM00verdeaguas3	0,20	0,00	<0,00	1,26	<0,00
CM35verde	48,05	0,70	106,76	100,56	6,13
CM35verdeaguas1	1,31	0,96	0,88	3,21	0,02
CM35verdeaguas2	0,60	0,00	<0,00	1,91	<0,00
CM35verdeaguas3	0,90	0,00	<0,00	4,52	<0,00
CM50verde	11,12	0,00	91,65	89,23	5,15
CM50verdeaguas1	0,52	0,00	0,61	3,16	0,01
CM50verdeaguas2	0,77	0,00	<0,00	1,95	<0,00
CM50verdeaguas3	0,20	0,00	<0,00	2,28	<0,00
PFe00verde	197,99	1854,24	36,65	32,52	1,16
PFe00verdeaguas1	5,80	54,26	0,96	12,10	<0,00
PFe00verdeaguas2	0,62	4,38	0,21	1,37	<0,00
PFe00verdeaguas3	1,00	0,00	<0,00	4,04	<0,00
PFe35verde	52,89	24,09	16,97	29,86	0,43
PFe35verdeaguas1	3,02	4,24	0,70	4,60	<0,00
PFe35verdeaguas2	0,43	1,49	<0,00	4,29	<0,00
PFe35verdeaguas3	0,85	0,00	<0,00	1,85	<0,00
PFe50verde	4,63	0,63	12,04	54,56	0,23
PFe50verdeaguas1	1,52	0,59	0,48	3,65	<0,00
PFe50verdeaguas2	0,88	0,16	<0,00	1,26	<0,00
PFe50verdeaguas3	0,00	0,00	<0,00	1,60	<0,00
Th00verde	91,90	459,45	18,05	32,37	1,30
Th00verdeaguas1	2,98	22,29	0,29	6,45	0,06
Th00verdeaguas2	0,06	0,00	<0,00	4,25	<0,00
Th00verdeaguas3	0,36	0,00	<0,00	4,38	<0,00
Th35verde	24,10	0,00	16,95	32,15	1,08
Th35verdeaguas1	0,97	0,00	0,08	1,50	<0,00
Th35verdeaguas2	1,39	0,00	<0,00	4,44	<0,00
Th35verdeaguas3	0,68	0,00	<0,00	0,82	<0,00
Th50verde	5,90	0,00	13,57	34,77	0,47

	59 Co [He]	60 Ni [He]	63 Cu [He]	66 Zn [He]	111 Cd [He]
Sample Name	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]	Conc. [mg/L]
CM00verde	0,05	<0,00	3,62	165,70	0,31
CM00verdeaguas1	<0,00	<0,00	<0,00	7,85	0,01
CM00verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	0,06	<0,00
CM00verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	0,09	<0,00
CM35verde	0,07	<0,00	3,65	176,90	0,33
CM35verdeaguas1	<0,00	<0,00	0,21	3,33	<0,00
CM35verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	0,12	<0,00
CM35verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
CM50verde	0,04	<0,00	3,32	146,69	0,28
CM50verdeaguas1	<0,00	<0,00	<0,00	2,11	<0,00
CM50verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	0,16	<0,00
CM50verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	0,06	<0,00
PFe00verde	1,47	<0,00	6,00	5,61	0,01
PFe00verdeaguas1	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe00verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe00verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe35verde	0,39	<0,00	1,05	1,86	<0,00
PFe35verdeaguas1	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe35verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe35verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe50verde	0,05	<0,00	0,06	0,50	<0,00
PFe50verdeaguas1	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe50verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
PFe50verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Th00verde	0,61	<0,00	37,73	0,92	<0,00
Th00verdeaguas1	<0,00	<0,00	1,92	0,10	<0,00
Th00verdeaguas2	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Th00verdeaguas3	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00	<0,00
Th35verde	0,52	<0,00	21,56	0,82	<0,00
Th35verdeaguas1	<0,00	<0,00	0,69	<0,00	<0,00
Th35verdeaguas2	<0,00	<0,00	4,66	<0,00	<0,00
Th35verdeaguas3	<0,00	<0,00	1,42	<0,00	<0,00
Th50verde	<0,00	<0,00	5,29	0,20	<0,00

Anexo VIII. Gráficas de UV-Vis de las aguas de lavado de las muestras de síntesis verde.

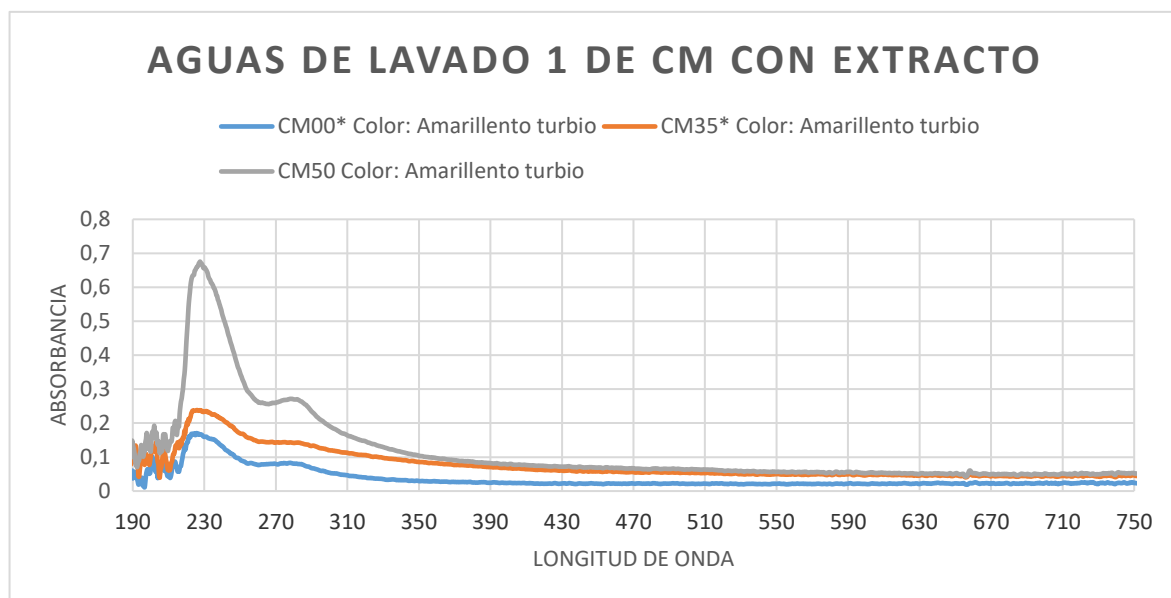


Figura 67. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

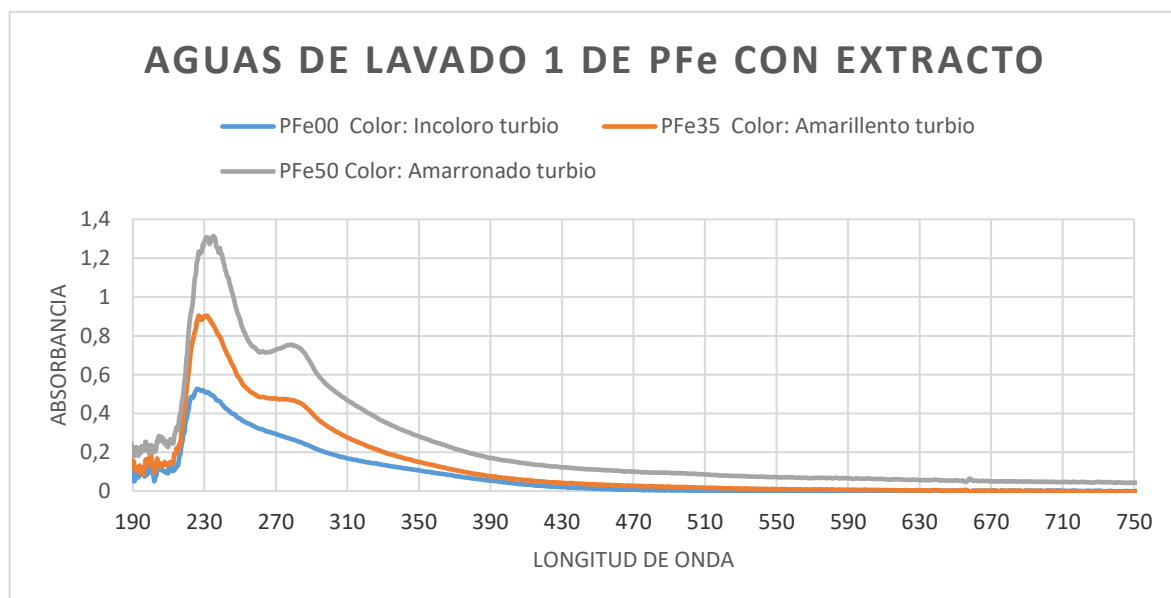


Figura 68. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

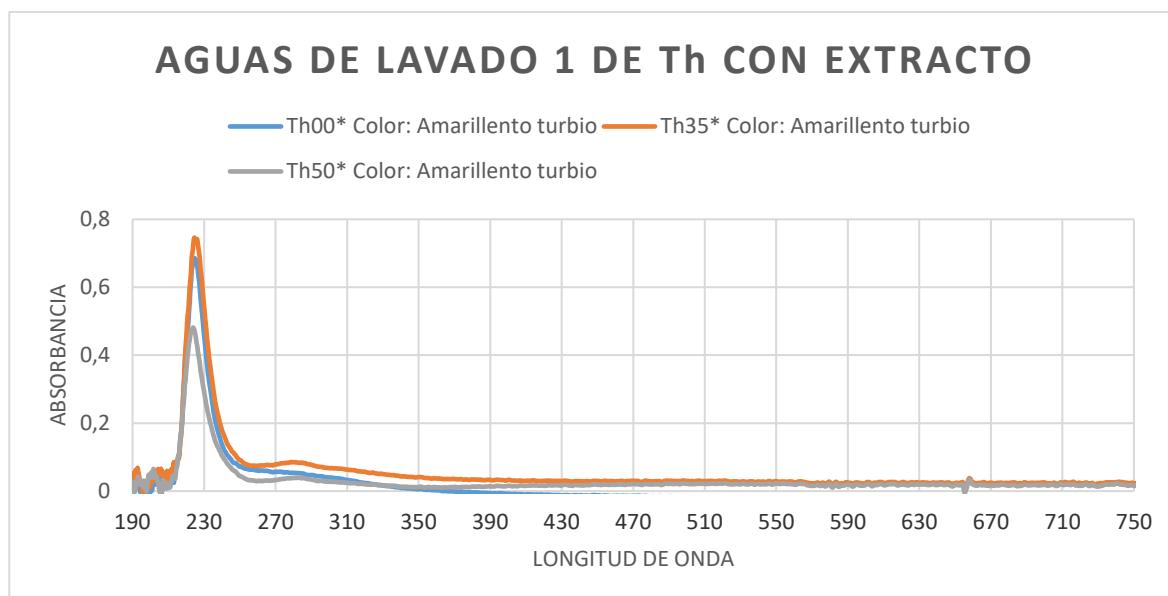


Figura 69. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 1 de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

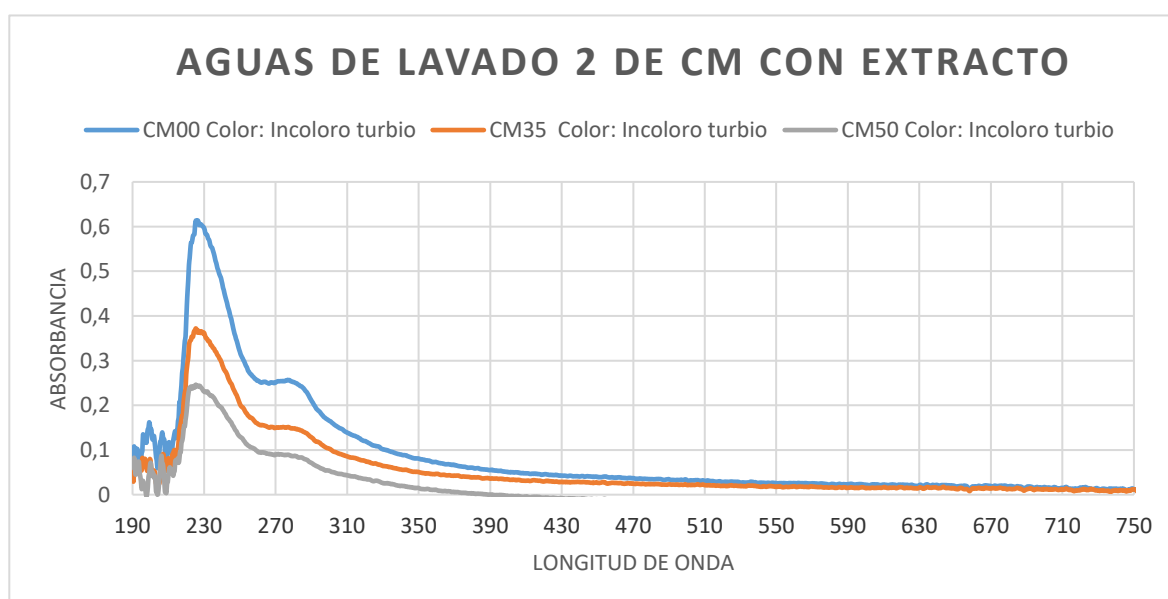


Figura 70. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

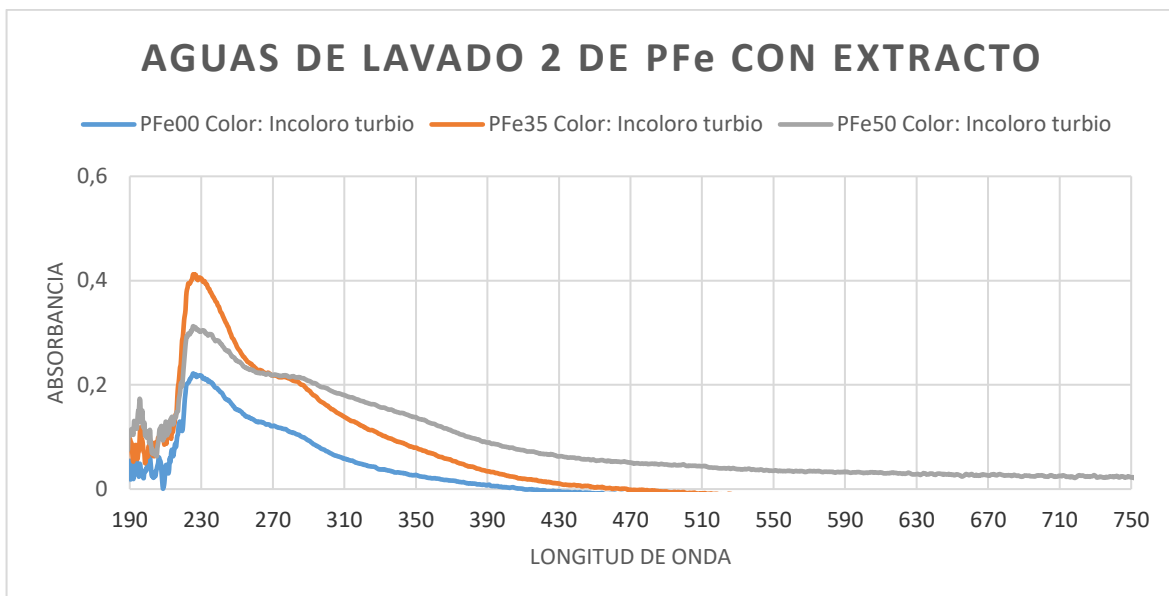


Figura 71. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

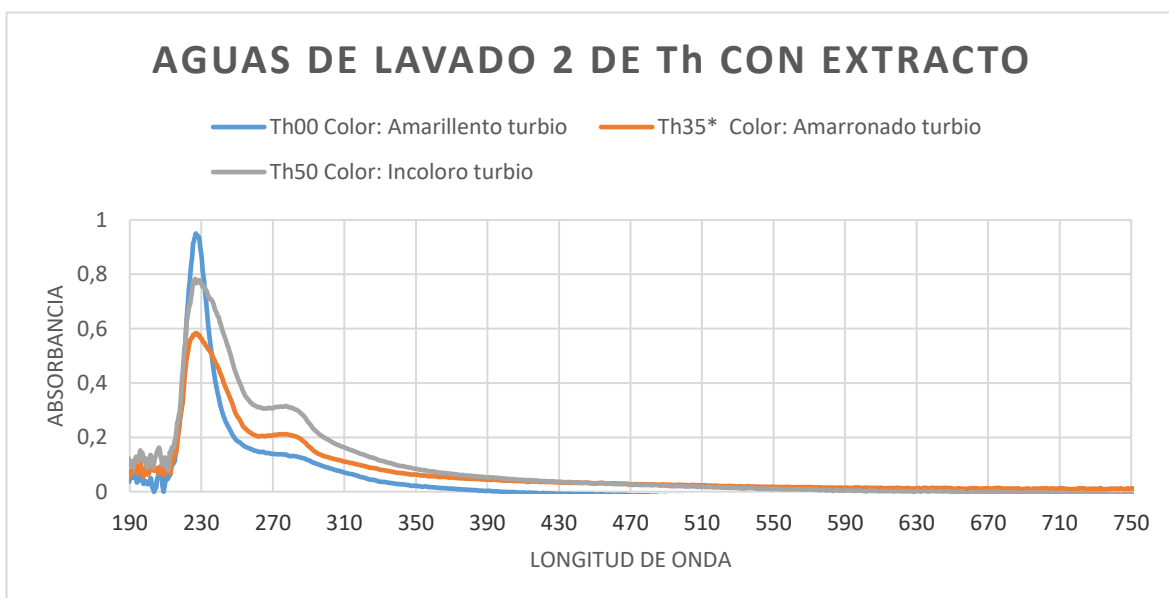


Figura 72. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 2 de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

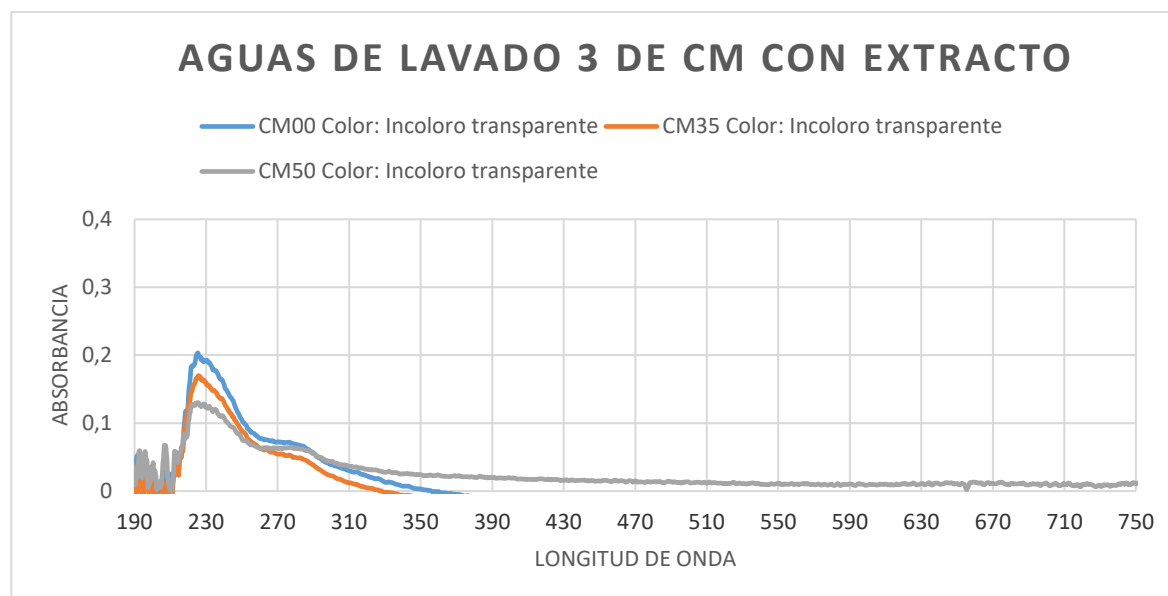


Figura 73. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de CM con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

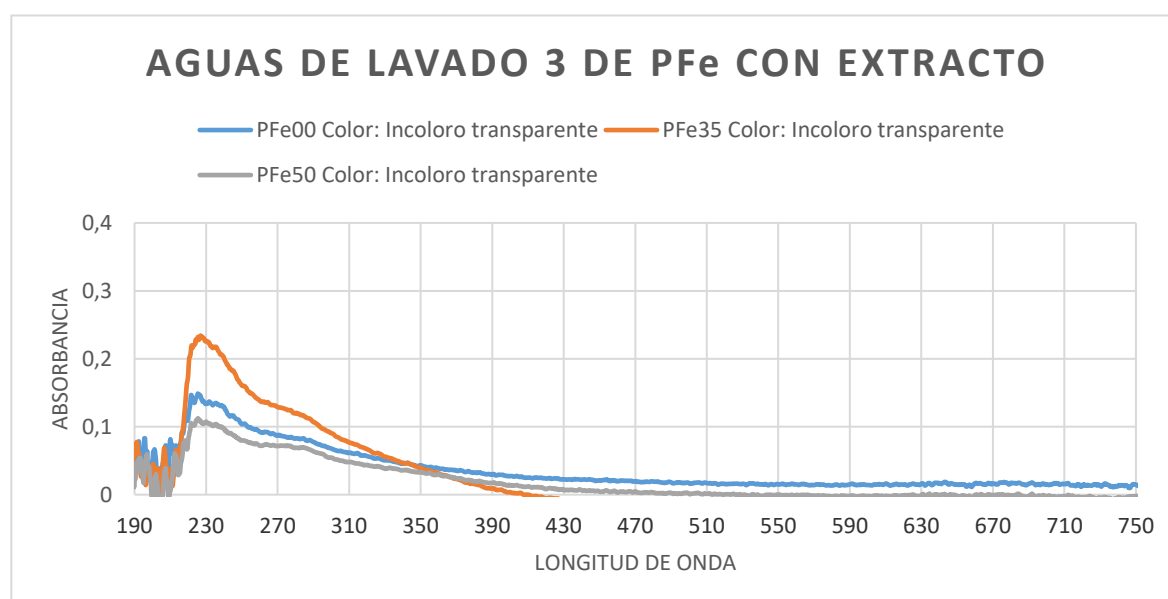


Figura 74. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de PFe con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

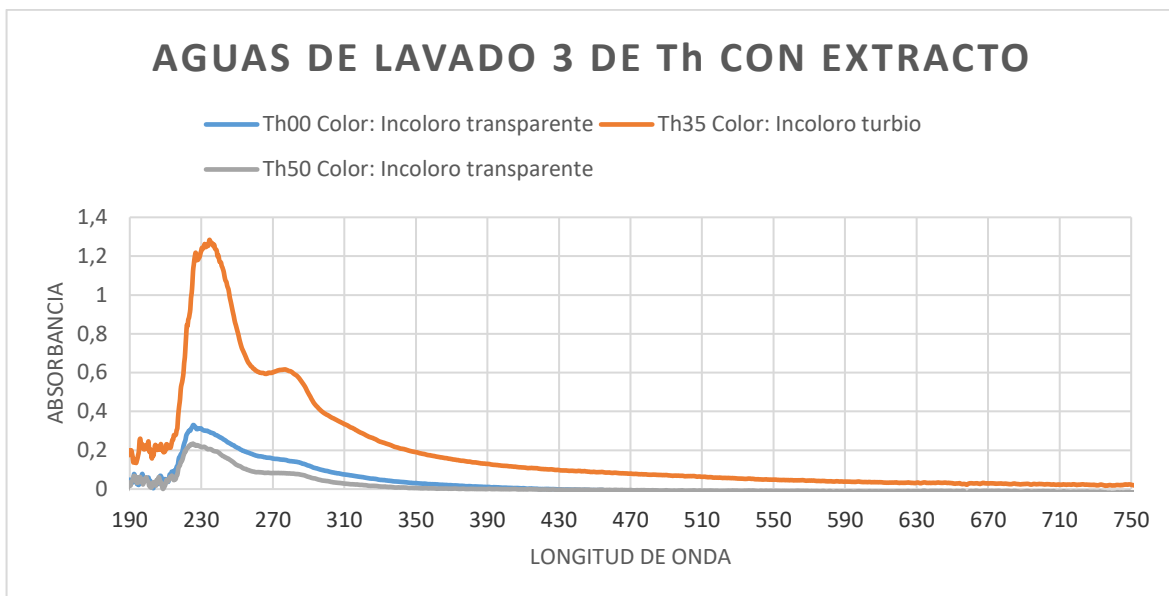


Figura 75. Espectro UV-Vis de las aguas de lavado 3 de las muestras de Th con extracto de raspo de uva. Al lado del nombre de la muestra se indica el color y su turbidez o transparencia.

Anexo IX. Imágenes adicionales de STEM de las muestras de síntesis verde.

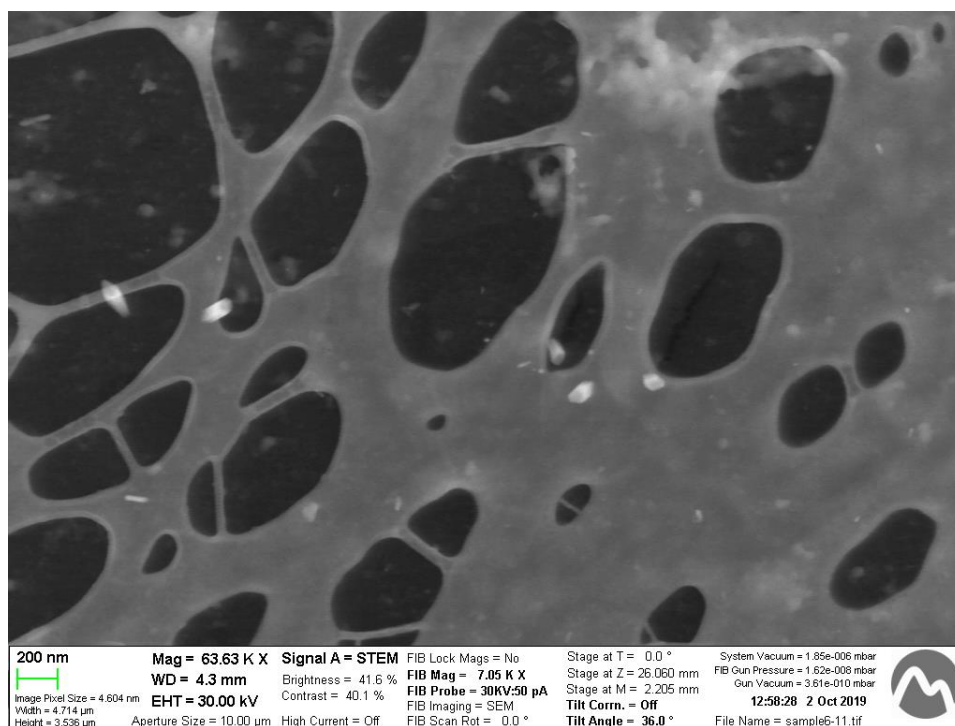


Figura 76. Imagen adicional de STEM de CM50verde.

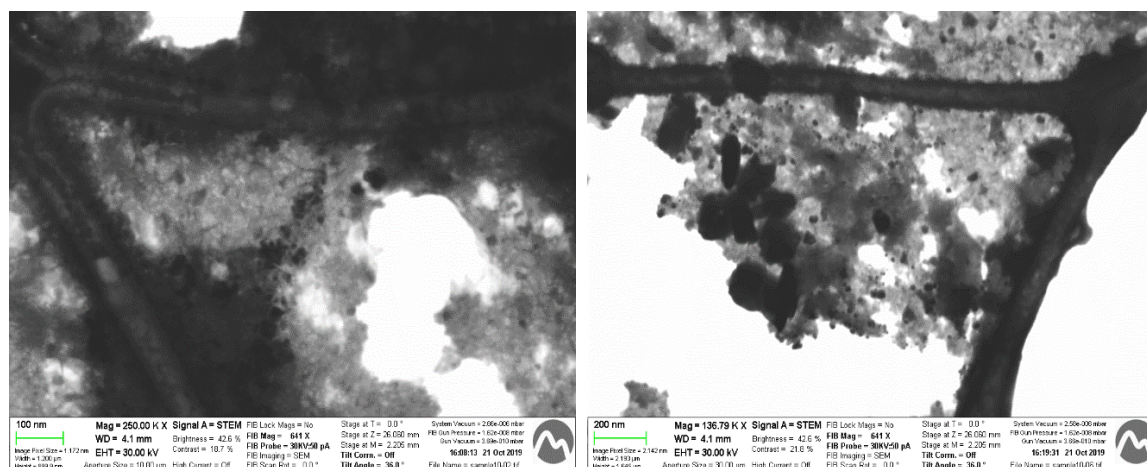


Figura 77. Imágenes adicionales de STEM de PFe00verde.

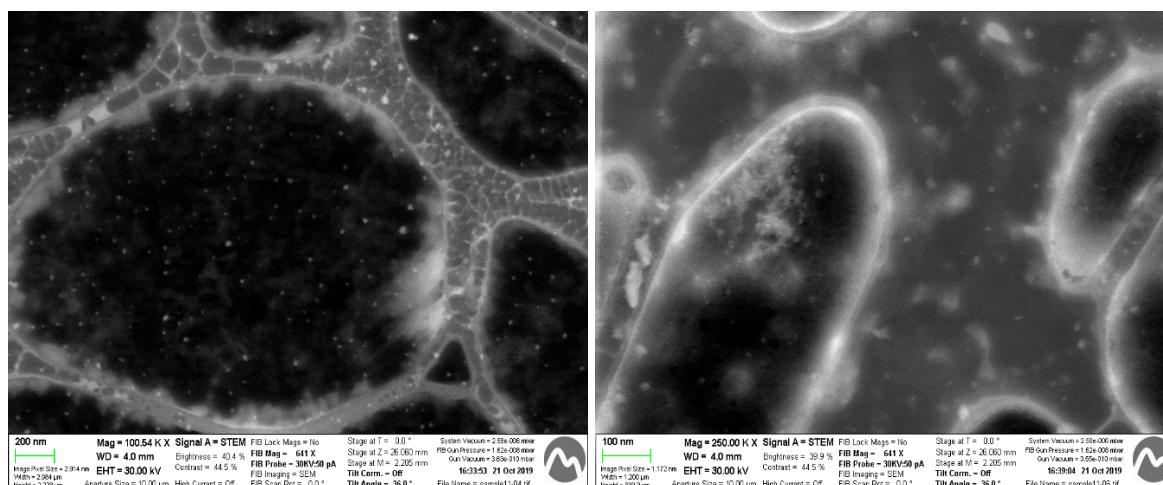


Figura 78. Imágenes adicionales de STEM de PFe35verde.

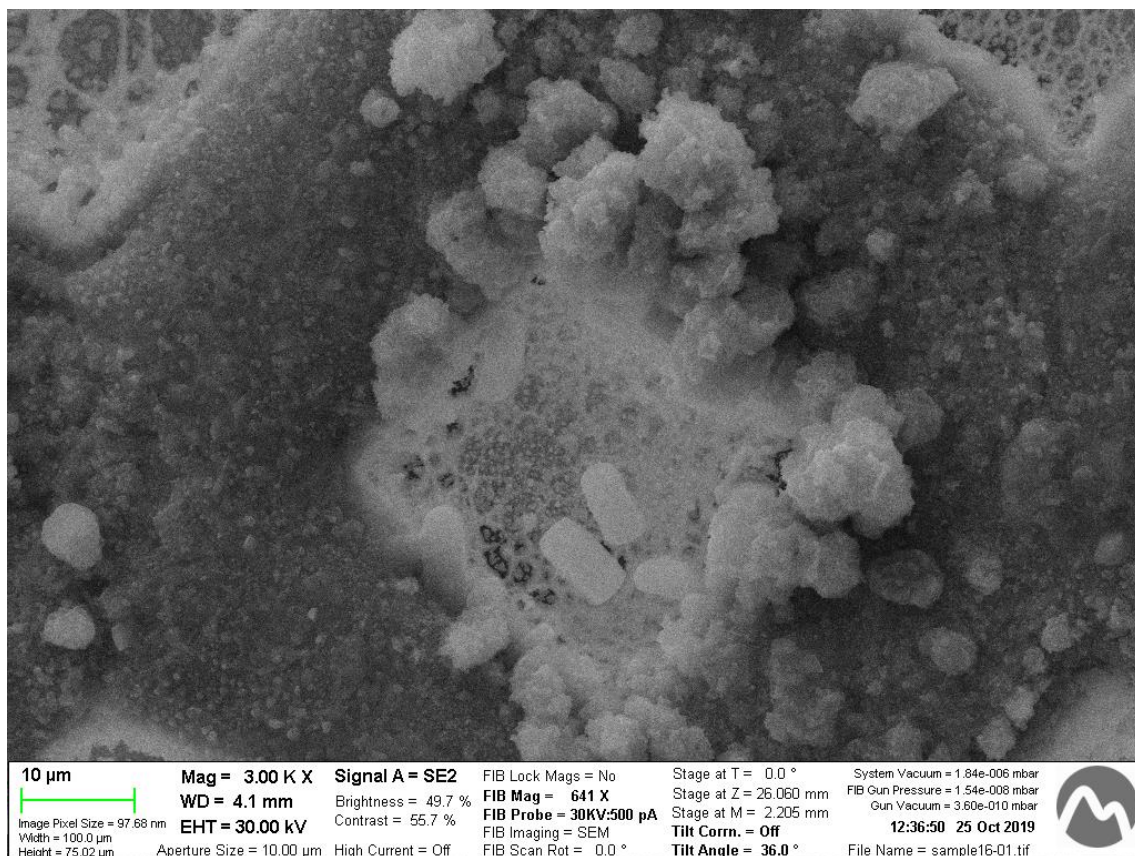


Figura 79. Imagen adicional de STEM de Th00verde.

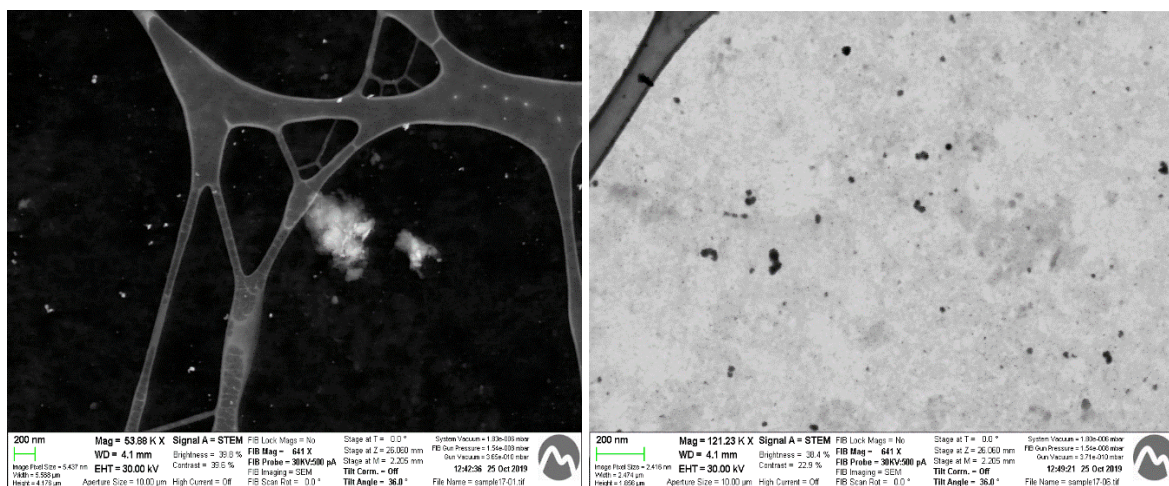


Figura 80. Imágenes adicionales de STEM de Th35verde.

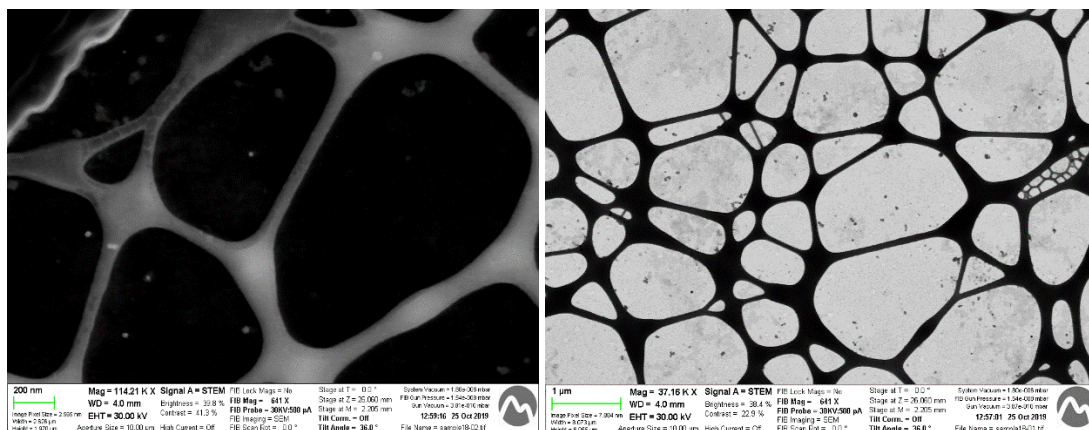


Figura 81. Imágenes adicionales de STEM de Th50verde.

Anexo X. Ecuaciones para el cálculo de concentraciones.

$1 \text{ M} * \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * 5 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0,20 \text{ g de NaOH}$	(Ec. 10)
$10 \text{ M} * \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * 25 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 10 \text{ g de NaOH}$	(Ec. 11)
$10 \text{ mM} * \frac{37,83 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * 100 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} +$ $+ \left[(100 - 96) * 10 \text{ mM} * \frac{37,83 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * 100 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right]$ $= 0,19 \text{ g de NaBH}_4$	(Ec. 12)
$25 \text{ mM} * \frac{294,10 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * 20 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} +$ $+ \left[(100 - 99) * 25 \text{ mM} * \frac{294,10 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * 20 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right]$ $= 0,29 \text{ g de citrato trisódico}$	(Ec. 13)

Anexo XI. Procedimiento para la dilución y acidificación de muestras para el análisis por ICP.

Para diluir y acidificar las muestras hay que trabajar en campana extractora en recomendación a lo que indica su ficha de seguridad [43]. Se siguieron los siguientes pasos:

1. Añadir 5 mL de agua Mili-Q en un matraz aforado de 10 mL
2. Añadir 285 μL de HNO_3 69%
3. Añadir 100 μL de la muestra filtrada correspondiente
4. Enrasar con agua Mili-Q